ÜBER DIE EINWIRKUNG VON STICKSTOFFDIOXYD AUF KRISTALLWASSERHALTIGE SALZE

* * * * HEINRICH ZEHETMAIER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0119

Über die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf kristallwasserhaltige Salze.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. INTERNAT. BIBL.

Vorgelegt von
Heinrich Zehetmaier, Diplom-Ingenieur
aus **Erding.**

Referent:
Prof. Dr. Wilh. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: **30. November 1910.**

München.
Buchdruckerei J. B. Grassl, Goethestrasse 12.
1911.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Herrn Professor Dr. W. Muthmann danke ich auch an dieser Stelle ergebenst für das meiner Arbeit in reichstem Masse entgegengebrachte Interesse. Grössten Dank schulde ich fernerhin Herrn Professor Dr. H. Hofer, unter dessen entgegenkommendster Leitung und bereitwilligster Unterstützung die vorliegenden Untersuchungen ausgeführt wurden.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1

I. Teil:

Quantitative Salpetersäurebestimmung.

1. Bestimmung nach Devarda 4
2. Bestimmung nach Schlösing-Grandeau 8

II. Teil:

Versuche mit Chlorcalcium.

Versuche mit:

1. Gewöhnlichem Chlorcalcium 11
2. Kristallisiertem Chlorcalcium 16
3. Wasserfreiem Chlorcalcium 24
4. „ Chlorkalium 25
5. „ Kupferchlorür 25
6. „ Kupferchlorid 26

III. Teil:

Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf kristallwasserhaltige feste Salze.

Versuche mit:

1. Kristallisiertem Natriumsulfat 29
2. „ Alaun 35
3. „ Magnesiumsulfat 37
4. „ Dinatriumphosphat 38
5. „ Zinksulfat 39
6. „ Kupfersulfat 39
7. „ Calciumsulfat 40

Ergebnis 43

IV. Teil:

Technischer Versuch 46

Zusammenfassung 47

Einleitung.

Das Stickstoffdioxyd spielt seit den Versuchen, den atmosphärischen Stickstoff für landwirtschaftliche und industrielle Zwecke nutzbar zu machen, in der Technik eine sehr grosse Rolle. Bildet es doch mit Luft vermischt als 2—3 %iges Gas die sogen. nitrosen Dämpfe, die bei der Luftverbrennung mit Hilfe hochgespannter elektrischer Ströme als Reaktionsprodukt resultieren. Die neu errichteten Salpetersäure- bezw. Salpeterfabriken in Nordamerika, Norwegen, Tirol und in allerjüngster Zeit auch in Bayern bei Trostberg an der Alz produzieren grosse Mengen nitroser Dämpfe, deren rationelle Weiterverarbeitung ausschlaggebend für die Lebensfähigkeit dieser Fabriken ist. Es lag daher der Gedanke nahe die Reaktion des Stickstoffdioxydes einmal mehr nach der technischen Seite hin zu untersuchen und zwar wurde in vorliegender Arbeit die Einwirkung von Stickstoffdioxyd bezw. nitrosen Dämpfen auf Metallsalze, hauptsächlich aber auf Chloride und Sulfate studiert.

Eine Reihe von Arbeiten über die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf verschiedene Chloride veröffentlichten in den 90 er Jahren französische Chemiker. So berichtet 1889 M. Besson[1]) über die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Antimonpentachlorid. Danach verbindet sich Stickstoffdioxyd unter starker Wärmeentwicklung mit Antimonpentachlorid zu einem festen, hellgelben Körper von der Zusammensetzung: $3\,Sb\,Cl_5$, $N_2\,O_4$, der sich in Wasser unter Entweichen von Stickstoffdioxyd zersetzt. Durch Hitze verflüchtigt sich ein

[1]) Compt. rend. 108. 1889. — 1012

Teil und der Rest zersetzt sich unter Zurücklassung von Antimontrioxyd. Erhitzt man ihn in einem geschlossenen Gefäss mehrere Stunden auf 100°, so erhält man ihn schön kristallisiert. Zugleich erwähnt er, dass analoge Körper mit Wismutchlorid, Ferrichlorid und Aluminiumchlorid entstehen, die alle gelb, auf gleiche Weise zu erhalten und mit Wasser zersetzlich sind.

Später, 1896 schreibt ebenfalls im Compt. rend. M. V. Thomas[1]) über die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf die Halogene des Wismuts: Er leitete dieses Gas über die Chloride, Bromide und Jodide bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur; in beiden Fällen erhielt er hauptsächlich Oxyhalogenverbindungen bezw. Oxyde und nur beim Wismutchlorid gelang es ihm durch Ueberleiten in der Kälte eine Reaktion festzustellen. Der erhaltene Körper hatte die Zusammensetzung $Bi\,Cl_3 \cdot NO_2$ und zersetzte sich durch Wasser oder durch Erwärmen unter Abscheidung von Wismutoxychlorid. Die Reaktion von Wismutchlorid mit Stickstoffdioxyd erwähnte schon M. Besson[2]): Nach ihm absorbieren einige Chloride das Stickstoffdioxyd in der Kälte und bilden einen neuen Körper damit, der durch Feuchtigkeit unter Bildung von nitrosen Dämpfen zersetzt wird; er gab aber weder eine Beschreibung noch eine Formel seiner Körper an.

Eine abgeschlossene Arbeit über dieses Gebiet veröffentlichte sodann M. V. Thomas[3]) 1898. Er liess hauptsächlich auf die Chloride des Eisens, Wismuts und Zinns vollkommen trockenes Stickstoffdioxyd bei gewöhnlicher und höherer Temperatur einwirken und erhielt je nach den Versuchsbedingungen verschieden zusammengesetzte Körper, die alle von Wasser gleich intensiv zersetzt werden. In absolut trockenem Zustand sind sie höheren Hitzengraden gegenüber sehr beständig und werden teilweise amorph und kristallinisch erhalten. Thomas gibt von seinen gefundenen Körpern die chemischen Formeln an, wie: $Fe_2Cl_6 \cdot NO_2$; $Bi\,Cl_3 \cdot NO_2$, $Sn\,Cl_4\,NO_2$ und bringt hiefür auch die analytischen Belege. Ferner erwähnt er, dass

[1]) Compt. rend. 1896 — 1060.
[2]) Compt. rend. A. C. VII. p. 1012.
[3]) Annales de Chimie et de Physique [7] NB. 1898. 145.

analoge Verbindungen zu erhalten sind durch Einwirken vom Stickstoffdioxyd auf Halogene des Bleies, Zinks, Antimons und Cadmiums.

Bei allen diesen Arbeiten resultierten Absorptionsprodukte der betreffenden Chloride mit dem Stickstoffdioxyd, Körper, die nur in absolut trockenem Zustand beständig sind und folglich nur rein wissenschaftliches Interesse haben. Für die Gewinnung von Salpetersäure und deren Salze kommen sie also nicht in Betracht; mir aber war es darum zu tun, die in der Hochspannungsflamme entstehenden Stickoxydgase möglichst quantitativ in Nitrate oder höchstprozentige Salpetersäure zu verwandeln. Ich versuchte in erster Linie feste Chloride durch Ueberleiten eines Gemenges von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff in Nitrate überzuführen und studierte zu diesem Zweck besonders die Einwirkung auf Chlorcalcium. Letzteres Salz wurde deswegen gewählt, weil es sehr leicht rein zu erhalten ist und wegen seiner Billigkeit die Ueberführung in Calciumnitrat eventuelle technische Bedeutung erlangen konnte. Es stellte sich dabei heraus, dass absolut trockenes Chlorcalcium oder andere Chloride durch Ueberleiten von Stickstoffdioxyd und Luft unter keinen Umständen in Nitrate übergeführt werden können. Eine Zersetzung der Chloride unter Bildung von Nitraten erreichte ich nur bei Gegenwart von Kristallwasser. Es wurden deshalb auch andere kristallisierte, wasserhaltige Salze, wie Sulfate und Phosphate auf die Absorptionsfähigkeit für Stickstoffdioxyd und Luft untersucht und dabei festgestellt, wie hoch sich die Konzentration der sich bildenden Salpetersäure treiben lässt.

Bei der Ausführung dieser Versuche war es notwendig zuerst über die quantitative Bestimmung der Salpetersäure und salpetrigen Säure, welche Produkte der Einwirkung von Stickstoffdioxyd und Luft auf Wasser sind, sich zu orientieren. Die analytischen Bestimmungen wurden mit Kaliumnitrat durchgeführt, da dasselbe im reinen Zustand leicht herzustellen ist, die erhaltenen Resultate also ohne weiteres vergleichbar waren.

I. TEIL.

Quantitative Salpetersäurebestimmung.

Die Salpetersäure kann als Nitronnitrat, Ammoniak und Stickoxyd, dann auch durch Glühverlust beim Erhitzen von Nitraten und Kieselsäure und ausserdem massanalytisch bestimmt werden. Für meine Zwecke kamen der Einfachheit der Ausführung halber nur die drei ersten Methoden in Betracht und auch hier gehen in der Literatur die Beurteilungen so weit auseinander, dass es unumgänglich notwendig erschien, dieselben auszuprobieren und die beste davon zu wählen. Dabei kamen mir die Erfahrungen von A. Schaidhauf[1]) zugute, der vor mir im gleichen Laboratorium über die quantitative Bestimmung von Salpetersäure als Nitronnitrat, Ammoniak und Stickoxyd arbeitete. Die Nitronmethode von M. Busch musste leider wegen des hohen Preises des Nitrons ausgeschlossen werden, sodass ich eine besondere Prüfung derselben unterliess und mich auf die Ammoniak- und Stickoxydmethode beschränkte. Nur die letztere Bestimmungsart kann ich als durchaus zuverlässig bezeichnen.

Im folgenden sollen meine Versuche über die quantitative Bestimmung der Salpetersäure nach Devarda (Ammoniak-Methode) und Schlösing-Grandeau (Stickoxyd-Methode) kurz beschrieben werden. Als Ausgangsmaterial wurde bei allen Versuchen 50 ccm einer $^1/_{10}$ n Kaliumnitratlösung verwendet. Das Kaliumnitrat war chemisch rein und vollkommen wasserfrei, wie sich durch die Gewichtskonstanz selbst nach zweistündigem Erhitzen auf 130—135° feststellen liess.

I.

Bestimmung der Salpetersäure als Ammoniak nach Devarda.

Bei diesem Verfahren wird die Salpetersäure mittelst Aluminium oder Zink, am besten aber mittelst der Devarda'schen Legierung in alkalischer Lösung zu Ammoniak reduziert.

$$Na\,NO_3 + 4\,H_2 = 2\,H_2O + NaOH + NH_3$$

[1]) A. Schaidhauf: Inaug. Diss. 1910.

Nach der Reduktion wird die Lösung destilliert, das entstandene Ammoniak am einfachsten in titrierter Säure aufgefangen, die überschüssige Säure durch titrierte Lauge zurückgemessen und aus dem Verbrauch an Säure das Ammoniak, bezw. die Salpetersäure berechnet.

Ausführung der Bestimmung.

Nach den Angaben von Treadwell[1]) wurden 50 ccm $^1/_{10}$ n Kaliumnitratlösung in einem 1000 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben auf 200 ccm mit destilliertem Wasser verdünnt, 5 ccm Alkohol und 50 ccm Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1.3 und hierauf 2 -2,5 gr pulverisierte Devarda'sche Legierung[2]) hinzugefügt und sofort mit der zum Aufnehmen des Ammoniaks bestimmten Vorlage verbunden. Diese besteht aus zwei Peligotröhren, von denen die grössere mit 20 ccm und die kleinere mit 5 ccm $^1/_2$ n Schwefelsäure beschickt wurde. Die Gasentbindungsröhre, die den Destillationskolben mit der ersten Peligotröhre verbindet, hat 1 ccm Durchmesser und ist innerhalb des Destillationskolbens mit einer seitlichen Oeffnung versehen, um zu verhindern, dass die alkalische Flüssigkeit vom überdestillierenden Wassertropfen mitgerissen wird. Nach der Zusammenstellung wurde der Kolben gelinde erhitzt, um die sonst nur langsam eintretende Reaktion zu beschleunigen, die Flamme entfernt und der Apparat sich selbst überlassen. Nachdem im Verlauf von etwa einer Stunde die Wasserstoffentwicklung schwächer geworden war, wurde langsam zum Sieden erhitzt und dies so lange fortgesetzt, bis ca. die Hälfte der im Erlenmeyerkolben vorhandenen Flüssigkeit überdestilliert war, wozu ca. eine Stunde nötig ist. Während der letzten 10 Minuten wurde zur vollständigen Austreibung des Ammoniaks aus dem Destillationskolben ein langsamer Luftstrom, der vorher eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche passiert hat, geleitet. Hierauf wurde der Inhalt der beiden Peligotröhren sorgfältig in ein Becherglas gespült, mit etwas Helianthin versetzt und die noch überschüssige Schwefelsäure mit $^1/_2$ n Kalilauge zurücktitriert.

---

[1]) F. P. Treadwell: Lehrbuch d. analytischen Chemie, II. Bd. 4. Aufl. Seite 342.

[2]) Devarda'sche Leg.: 50 % Cu, 5 % Zu u. 45 % Al.

Versuch I.

Bei dem ersten Versuche erhielt ich die folgenden Resultate:

Angewendet: $^1/_2$ n H_2SO_4 in ccm:	25,54
Zurücktitriert:	17,00
Verbraucht zur Absorpt. d. NH_3:	8,54

Folglich ergibt sich eine Menge von 0,0726 gr Ammoniak, während sich theoretisch 0,0850 gr Ammoniak berechnen

Da ein bedeutend zu niederer Wert erhalten wurde, liess ich die Gasentwicklung etwas schneller vorsichgehen und leitete am Schluss der Reaktion nicht 10 Minuten sondern eine Stunde trockene Luft durch.

Versuch II.

Angewendet: $^1/_2$ n H_2SO_4 in ccm:	25,54	25,54
Zurücktitriert:	15,04	14,00
Verbraucht zur Absorpt. d. NH_3:	10,50	11,54
gr Ammoniak:	0,08946	0,09815
Theoretisches Resultat:	0,08505	0,08505

Diese zu hohen Resultate können nur davon herrühren, dass durch den zu schnellen Gasstrom etwas Kalilauge mit in die Peligotröhre hinübergerissen wurde. Im folgenden Versuch mässigte ich deshalb die Wasserstoffentwicklung und leitete zwei Stunden lang Luft und bei einem weiteren Versuch sogar fünf Stunden lang Luft durch.

Versuch III.

Angewendet: $^1/_2$ n H_2SO_4 in ccm:	25,54	25,54
Zurücktitriert:	20,00	16,70
Verbraucht zur Absorpt. d. NH_3:	5,54	8,84
gr. Ammoniak:	0,04723	0,07519
Theoretisches Resultat:	0,08505	0,08505

Beide Resultate sind also viel zu niedrig, woraus sich ergibt, dass das Nitrat nur bei lebhafter Wasserstoffentwicklung vollkommen reduziert wird.

Versucht man aber die Wasserstoffentwicklung unter Beibehaltung der Apparatur zu verstärken, so erhält man stets zu hohe Resultate wie nachfolgende Versuche zeigen.

Versuch IV.

Angewendet: $^1/_2$ n H_2SO_4 in ccm:	25,54	25,54
Zurücktitriert:	14,84	14,44
Verbraucht zur Absorpt. d. NH_3:	10,70	11,10
gr Ammoniak:	0,09100	0,09440
Theoretisches Resultat:	0,08505	0,08505

Ich richtete deshalb bei den folgenden Versuchen mein Hauptaugenmerk auf die Destillation, ersetzte die Gasentbindungsröhre mit der seitlichen Oeffnung durch einen Destillationsaufsatz und hielt mich wieder ganz genau nach den Vorschriften von Treadwell.

Versuch V.

Angewendet: $^1/_2$ n H_2SO_4 in ccm:	25,54	25,54
Zurücktitriert:	14,90	15,00
Verbraucht zur Absorpt. d. NH_3:	10,64	10,54
gr Ammoniak:	0,09050	0,08960
Theoretisches Resultat:	0,08505	0,08505

Selbst unter diesen Bedingungen fallen die Resultate zu hoch aus, sodass es also bei sehr lebhafter Wasserstoffentwicklung unmöglich ist, das Mitreissen von kleinen Anteilen der Lauge zu verhindern. Die gleiche Beobachtung machten Harrison und P. A. W. Self[1]) bei der Anwendung der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung bezw. deren Modifikation. Beim Abdestillieren des Ammoniaks wurden immer, wenn die Flüssigkeit zu konzentriert war, kleine Mengen infolge Spritzens mit dem Dampf mechanisch mitübergerissen, trotz der angewendeten Vorsichtsmassregeln.

Man befindet sich also in dem Dilemma, entweder bei mässiger Wasserstoffentwicklung alles Ammoniak überzutreiben und dadurch zu niedrige Resultate zu erhalten, oder aber bei kräftiger Wasserstoffentwicklung Flüssigkeitsteilchen zu verspritzen und zu hohe Werte zu erzielen. Da ich keine absolut zuverlässige Handhabung der Methode ausfindig machen konnte, ging ich zur Bestimmung der Salpetersäure als Stickoxyd nach Schlösing-Grandeau über.

[1]) Pharm. Journ. 1910 4. Reihe Bd. 31 S. 6.

Uebrigens ist nach der von Treadwell angegebenen Durchführung die Devarda'sche Methode an und für sich sehr ungenau, da bei der Titration schon ein Ablesungsfehler von $^1/_{10}$ ccm das Resultat relativ zu sehr beeinflusst.

II.

Bestimmung der Salpetersäure als Stickoxyd nach Schlösing-Grandeau. [1]).

(Modifiziert von Thiemann und Schulze.)

Das Prinzip dieser Methode besteht darin, dass beim Erhitzen eines Nitrats mit Ferrochlorid und Salzsäure die Salpetersäure zu Stickoxyd reduziert wird.

$KNO_3 + 3\,FeCl_2 + 4\,HCl = KCl + 3\,FeCl_3 + 2\,H_2O + NO$

Das Stickoxyd wird aufgefangen, gemessen und aus dem so gefundenen Volumen das Gewicht berechnet

A. Schaidhauf arbeitete zuerst ganz genau mit einem von Treadwell angegebenen Apparat. Er fand aber viel zu niedrige und unter sich sehr ungleiche Resultate, was er zum grossen Teil zu verdünnter Ferrochloridlösung zuschrieb. Doch konnte er auch bei Anwendung von stark konzentrierter Ferrochloridlösung keine guten Werte erhalten. Den Grund hiefür suchte er sodann in der primitiven Art des von Treadwell angegebenen Apparates.

Durch die Güte des Herrn Prof. Dr. Muthmann war es mir möglich, die Versuche mit einem höchst vollkommen ausgestatteten Apparat fortzusetzen. Bei diesem Apparat ist der Kork- oder Gummistopfen, der den Zersetzungskolben während des Versuches schliesst, ersetzt durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel, in dem die Einsaug- und Gasableitungsröhre eingeschmolzen sind, und so jede Undichtigkeit des Verschlusses vermieden wird. Die Messröhre wird durch Wasser gekühlt, sodass der Temperaturausgleich rasch erfolgt und die Gastemperatur sehr bequem abgelesen werden kann. Schaidhauf erhielt auch mit diesem Apparat zu niedrige Resultate, die allerdings unter einander übereinstimmten. Er richtete zunächst sein Hauptaugenmerk auf die Auffangflüssigkeit, da ja Stickoxydgas in Wasser nicht vollkommen unlöslich ist, und

[1]) F. P. Treadwell: Lehrb. d. analyt. Chemie II. Bd. 4 Aufig. S. 344.

machte Versuche mit ausgekochtem und nicht ausgekochtem Wasser bezw. Kalilauge 1 : 10 als Auffangflüssigkeit und bekam in allen vier Fällen sehr gut übereinstimmende Werte. Bedeutend besser fielen dieselben aus, als er eine 1 %ige Jodkalilösung als Absperrflüssigkeit gebrauchte; doch erreichte er auch hier die Theorie nicht ganz, da ja vom unverbrauchten Ferrochlorid immer etwas Stickoxyd zurückgehalten wird, was an der braunen Farbe des Rückstandes im Zersetzungskolben zu ersehen ist. Die Verwendung einer 1 %igen Jodkaliumlösung als Absperrflüssigkeit empfiehlt Glaser[1]), da dadurch die Bildung von salpetriger Säure hintangehalten wird. Bei Gegenwart von Jodkali setzen sich nämlich die salpetrige Säure und der Jodwasserstoff quantitativ in Jod, Stickoxyd und Wasser um.

Ich führte nun unter Benützung der von A. Schaidhauf gemachten Erfahrungen eine Anzahl von Bestimmungen durch. Das für die Versuche nötige Ferrochlorid war durch Auflösen von Eisennägel in Salzsäure erhalten worden und kam in einer Konzentration von 210,6 gr. Ferrochlorid pro Liter in Verwendung. Versuche unter Variation der Eisenchloridmenge und der Salzsäure sp. G. 1,1 ergaben, dass zur Reduktion von Nitraten, die zwischen 100 und 50 ccm Stickoxyd entwickelten, 50 ccm dieser 20 %igen Eisenchloridlösung und 20 ccm Salzsäure s = 1,1 notwendig sind. An Stickoxydmengen zwischen 100 und 150 ccm musste ich mich halten, da der Messzylinder des Apparates erst ab 100 ccm bis 150 ccm eine Ablesung gestattete.

Eine Reihe von Versuchen unter Anwendung einer 1%igen Jodkaliumlösung als Auffangflüssigkeit ergab folgende Resultate:

lfd. No.	V_t in ccm	b in mm	t in °	V_0 in mm
1.	124,4	714,5	11°	110,89
2.	125,4	711,5	11°	111,30
3.	126,0	705,0	11°	110,80
4.	126,0	708,0	11°	111,28
5.	126,7	699,5	10°	111,03
6.	127,9	699,0	12°	111,02
7.	127,2	721,0	20°	110,98
			Im Mittel:	111,04

[1]) Ztschr. f. analyt. Chemie 1892. 2. S. 285.

Theoretisch lassen sich aus 50 ccm der angewendeten Kaliumnitratlösung bei 0° und 760 mm Barometerstand 112,05 ccm Stickoxyd entwickeln.

Es folgt daraus, dass die Resultate auch hier zu niedrig sind. Doch sind dieselben unter sich so gut übereinstimmend, dass es wohl zulässig ist zur genauen Bestimmung einen Faktor einzuführen, mit dem die erhaltenen Stickoxydvolumina zu multiplizieren sind. Dieser Faktor beträgt nach meinen Versuchen 1,009.

Bei der Handhabung der Methode ergab es sich, dass eine Reihe von Umständen berücksichtigt werden muss, wenn gute Resultate erhalten werden sollen.

Unbedingt notwendig ist es, dass man, wie Treadwell auch angibt, den Versuch nach der eigentlichen Reaktion unterbricht, nochmal Wasser nachfliessen lässt und den Kolben wieder erhitzt, um auch die letzten Spuren Stickoxyd aus der Flüssigkeit auszutreiben. Bei der folgenden zweiten Stickoxydentwicklung fand ich immer noch eine Zunahme von 0,8—1,2 ccm Stickoxyd. Ein Eindampfen des Kolbeninhaltes bis zur Trockene ist völlig zwecklos, da hiedurch nicht die geringste Gasentwicklung mehr erzielt wird. Die angegebene Jodkalilösung färbt sich schon nach dem ersten Versuch braun, kann aber ganz gut zwei- bis dreimal zu einer Operation verwendet werden.

Vergleicht man diese Methode mit der von Devarda, so findet man, dass sie im Gegensatz zur letzteren unter sich ganz gleiche und folglich auch verlässige Resultate liefert. Ich führte daher meine sämtlichen Salpetersäurebestimmungen nach letztgenannter Methode durch unter Anwendung des Korrektionsfaktors k = 1,009. Die Bestimmung lässt sich innerhalb einer Stunde leicht durchführen; doch erfordert sie die ganze Aufmerksamkeit und einige Gewandtheit.

Die Bestimmung der salpetrigen Säure erwies sich bei meinen Versuchen als überflüssig, da die Produkte bei der qualitativen Prüfung stets die Abwesenheit der salpetrigen Säure zeigten.

II. TEIL.

Versuche mit Chlorcalcium.

Darstellung von Stickstoffdioxyd.

Bei der Darstellung von Stickstoffdioxyd ging ich vom Stickoxyd aus und führte dieses durch Luftzufuhr in Stickstoffdioxyd über. Stickoxyd wurde erhalten durch Einwirkung von konzentrierter Kaliumnitritlösung auf ein Gemisch von konzentrierter Ferrochloridlösung mit genügender Menge Salzsäure, ausgeführt in einem 5 Liter fassenden Kolben mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr. Da die Entwicklung von Stickoxyd nicht sehr regelmässig vor sich geht, musste zur Erzeugung eines gleichmässigen Gasstromes hinter dem Entwicklungskolben noch ein Gassammler eingeschaltet werden, der aus zwei Gasflaschen bestand, die mit schon verbrauchter Stickoxydentwicklungslösung gefüllt und nach Debrey'scher Anordnung verbunden waren. Das erhaltene Gas wurde zunächst mit destilliertem Wasser und dann mit verdünnter Silbernitratlösung gewaschen, um sicher zu sein, dass es vollkommen frei von Salzsäure war. Das Stickoxyd wurde vor seiner Ueberführung in Stickstoffdioxyd mit konzentrierter Schwefelsäure und metallischem Natrium getrocknet. Die verwendete Luft erfuhr die gleiche Behandlung. Die so vollkommen trocken erhaltenen Gase wurden in einer Mischflasche zusammengebracht, um Stickstoffdioxyd zu erhalten. Das Verhältnis zwischen Stickstoffdioxyd und unveränderter Luft bezw. Sauerstoff liess sich leicht dadurch variieren, dass man die Geschwindigkeit der Gasströme entsprechend veränderte. Ich begnügte mich hier nur mit einer ungefähren Genauigkeit, indem ich einfach die in der Zeiteinheit durch die Schwefelsäuretrockenflasche passierenden Gasblasen zählte. Eine grössere Genauigkeit war umsomehr überflüssig, da bei den Versuchen eine vollkommene Ausnützung des Stickstoffdioxydes nicht notwendig war.

Versuchsanordnung.

Um die Substanzen der Einwirkung des Gasgemisches bei verschiedenen Temperaturen unterwerwerfen zu können, wählte ich folgende Versuchsanordnung.

Die Reaktion wurde in einem Rohr bewerkstelligt, durch welches die getrockneten Gase geleitet und in der sich die Substanz in Schiffchen verteilt befand. Die gewünschten Temperaturen erreichte ich mit Hilfe eines mit Asbest ausgekleideten und mit Gas erwärmten Verbrennungsofens. Zum Temperaturmessen dienten zwei Thermometer, die an beiden Enden durch die Korkverschlüsse eingeführt waren. Durch vorsichtiges Erwärmen und sorgfältiges Beobachten der Thermometer konnten die Temperaturen ziemlich konstant erhalten werden.

Zu den ersten Versuchen diente chemisch-reines Chlorcalcium, das, so gut es ging, durch Erwärmen von Kristallwasser befreit und durch starkes Zerreiben in der Reibschale zerkleinert wurde. Dabei konnte es aber nicht vermieden werden, dass etwas Luftfeuchtigkeit aufgenommen wurde. Zunächst versuchte ich, die durch das Ueberleiten verursachte Gewichtsveränderung durch Wägen festzustellen. Davon kam ich aber ab, da dieselbe sehr klein und wegen der sehr grossen Hygroskopicität des Chlorcalciums auch nicht genau festzustellen war. Das Ueberleiten wurde deshalb in 10 kleinen Porzellanschälchen vorgenommen, die erhaltenen Produkte miteinander vereinigt und immer in gleicher Weise untersucht.

Zuerst wurden Versuche bei 110° und verschieden langer Einwirkungsdauer ausgeführt.

Einen Vorversuch stellte ich in der Weise an, dass ich das in 10 Schiffchen verteilte Chlorcalcium so schnell als möglich in das Rohr einführte, dasselbe verschloss und sofort unter gleichzeitigem Erwärmen mit dem Einleiten begann. Dabei blähte sich das Chlorcalcium auf und wurde teilweise in eine teigige, aufgequollene Masse verwandelt. Nach längerem Einwirken liess sich feststellen, dass das Produkt eine sehr kräftige Salpetersäurereaktion zeigte, aber keine Spur salpetriger Säure enthielt. Zur Bestimmung der Salpetersäure wurde bei diesem Vorversuch sowie bei allen übrigen der Inhalt sämtlicher Schiffchen vereinigt, hierauf zwei Stunden lang in einer Porzellanschale auf 100° bis die Masse pulverförmig war erhitzt, worauf sie sofort in ein Wägegläschen mit eingeschliffenem Stöpsel eingeführt wurde. Daraus wog ich eine Anzahl von Proben ab und führte die Stickstoffbestimmung in schon beschriebener Weise durch.

Die Berechnung geschah in folgender Weise:
Gefundene Stickoxydmenge 176,8 ccm bei 12° u. 708 mm.

$$Vo = \frac{Vt\ (b - wt) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

$$Vo = \frac{176{,}8\ (708 - 10{,}42) \cdot 273}{760 \cdot (273 + 12)} = 155{,}45 \text{ ccm}$$

Mit Berücksichtigung der Konstante k = 1,009 für den Apparat: V = Vo · k = 155,45 · 1,009 = 156,85 ccm NO. 156,85 ccm NO = 0,21158 gr; da 1000 ccm NO = 1,3489 gr NO 0.21158 gr NO = 0.098770 gr N und da 1,3221 gr Substanz zur Bestimmung verwendet wurde, ergibt sich beispielsweise ein relativer Stickstoffgehalt von 7,45 %.

In nachstehender Tabelle sind die Resultate von 4 Versuchen verzeichnet, bei welchen das Ueberleiten von Stickstoffdioxyd und Luft in der angegebenen Zeit erfolgte.

Lfd. No.	Versuch-Dauer	Angewendete Substanz-Menge in gr	Stickoxyd		Stickstoffgehalt	
			ccm; 0° u. 760 mm	in gr	in gr	in %
1.	1 h	1,3221	156,85	0.21158	0,098770	7,45
2.	2 h	0,6169	88,68	0,11962	0,055844	9,05
3.	3 h	0,5620	102,40	0,13937	0,065063	11,58
4.	4 h	0,6775	110,34	0,14880	0,069468	10,25

Man sieht hieraus, dass mit längerem Ueberleiten der Gehalt an Nitrat wächst. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes kann aber nicht als vollständig genau betrachtet werden, da die Trocknung in den verschiedenen Fällen durchaus nicht bis zu demselben Wassergehalt getrieben zu sein braucht und die hygroskopischen Eigenschaften der erhaltenen Produkte ganz verschieden sein werden. Der bei vierstündigem Ueberleiten erhaltene geringere Wert darf also nicht etwa so erklärt werden, als ob bei längerem Erhitzen eine Abnahme des Nitratgehaltes erfolge.

Bei den eben beschriebenen Versuchen dauerte es verschieden lange Zeit bis die Ueberleitungsröhre mit Stickstoffdioxyd vollständig gefüllt war, sodass von einer gleichen Ein-

wirkung nicht die Rede sein kann. Es wurden daher neue Versuche ausgeführt, bei denen vor dem Erhitzen 5 Stunden lang Stickstoffdioxyd bei gewöhnlicher Temperatur durch die Röhre geleitet wurde.

Lfd. No.	Versuch-Dauer	Angewendete Substanz-Menge in gr	Stickoxyd		Stickstoffgehalt	
			ccm; 0° u. 760 mm	in gr	in gr	in %
1.	1 h	0,9150	132,25	0,17839	0,083280	9,10
2.	2 h	0,8817	133,10	0,17954	0,083818	9,51
3.	3 h	1,0124	145,36	0,19607	0,091537	9,04

Diese Versuchsreihe unterscheidet sich von der vorigen durch geringere Höchstwerte an aufgenommenem Stickstoff. Es lässt sich aber nicht entscheiden, ob diese Differenz auch wirklich von der Versuchsanordnung herrührt. Es wurde deshalb die Temperatur hierauf auf 130° gesteigert.

Die erhaltenen Produkte waren aufgequollen und teigig. In folgender Tabelle sind die erhaltenen Resultate vereinigt.

Lfd. No.	Versuch-Dauer	Angewendete Substanz-Menge in gr	Stickoxyd		Stickstoffgehalt	
			ccm; 0° u. 760 mm	in gr	in gr	in %
1.	1 h	0,7239	95,62	0,12898	0,060214	8,32
2.	2 h	0,6408	92,01	0,12412	0,057810	9,05
3.	3 h	0,7097	97,46	0,13147	0,061373	8,65

Dieselbe zeigt abermals eine Abnahme in dem Gehalt an Salpetersäure. Ganz ähnlich werden die Resultate als bei 150° gearbeitet wurde.

Das Reaktionsprodukt hatte das gleiche Aussehen wie bei den vorhergehenden Versuchen, war aber nicht mehr so plastisch.

Lfd. No.	Versuch-Dauer	Angewendete Substanz-Menge in gr	Stickoxyd		Stickstoffgehalt	
			ccm; 0° u. 760 mm	in gr	in gr	in %
1.	0,5 h	0,7246	98,47	0,13282	0,062009	8,56
2.	1 h	0,7904	111,66	0,15062	0,070314	8,90
3.	2 h	0,6146	87,29	0,11775	0,054968	8,94
4.	3 h	0,5688	74,28	0,10020	0,046776	8,22

Wie die Tabellen zeigen, nimmt der Stickstoffgehalt ab mit der Höhe der Temperatur, bei denen die Versuche durchgeführt werden.

Um darüber einen Einblick zu gewinnen und besonders, ob dabei bestimmte Gesetzmässigkeiten obwalten, führte ich nun weitere Versuche aus, bei denen ich die Temperatur um je 50° steigerte.

Dabei wurden die Reaktionsprodukte mit steigender Temperatur immer trockener und bei Versuch No. 4 und No. 5 war das Chlorcalcium wieder fest geworden.

Lfd. No.	Angew. Temp.	Vers.-Dauer	Angewendete Subst.-Menge in gr	Stickoxyd		Stickstoffgehalt	
				ccm; 0° u. 760 mm	in gr	in gr	in %
1.	200°	1 h	0,7700	106,64	0,14385	0,067153	8,72
2.	250°	1 h	0,6989	90,87	0,12257	0,057221	8,19
3.	300°	1 h	0,9033	112,85	0,15222	0,071064	7,87
4.	350°	1 h	0,7810	92,88	0,12528	0,058488	7,49
5.	350°	2 h	0,7943	91,60	0,12356	0,057683	7,26

Aus allen Versuchen geht also hervor, dass bei höherer Temperatur der Nitratgehalt sich verringert. Doch sind die Unterschiede nicht besonders gross, was wohl darin seinen Grund hat, dass schon vor Erreichung der betreffenden Temperatur das Stickstoffdioxyd und Sauerstoffgemenge mit dem Chlorcalcium in Berührung steht. Es war daher noch eine Reihe von Versuchen nötig, bei welchen das Chlorcalcium schon zuvor unter Erwärmen bei Durchleiten von Luft auf die betreffende Temperatur erhitzt war, worauf dann erst das Ueberleiten von Stickstoffdioxyd und Luft erfolgte und zwar leitete ich zuerst 1 Stunde lang Luft und dann 2 Stunden lang das Gas durch die Röhre. Dabei erhielt ich nun die folgenden interessanten Resultate:

Lfd. No.	Versuch-Temp.	Angewendete Subst.-Menge in gr	Stickoxyd		Stickstoffgehalt	
			ccm; 0° u. 760 mm	in gr	in gr	in %
1.	130°	0,8747	86,17	0,11624	0,054269	6,20
2.	150°	2,3579	218,15	0,29428	0,137370	5,83
3.	200°	2,3292	148,85	0,20078	0,093730	4,02
4.[1])	300°	1,9022	67,73	0,09136	0,042650	2,24

[1]) Es mussten bei der Stickoxydbestimmung 20 ccm $^1/_{10}$ n KNO_3 Lösung zugegeben werden, die dann mit 44,82 ccm NO (0° und 760 mm) in Abzug gebracht wurden.

Aus denselben ergibt sich mit zwingender Sicherheit, dass wir es keineswegs mit einem direkten Ersatz von Chlor durch Stickstoffdioxyd und Luft zu tun haben, dass vielmehr eine andere Reaktion vorsichgehen muss, bei welcher der Wassergehalt des Chlorcalciums, der wegen seiner hygroskopischen Eigenschaft immer vorhanden ist, eine grosse Rolle spielt. Man kann sich vorstellen, dass durch die Einwirkung von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff auf das im Salz vorhandene Wasser zuerst Salpetersäure entsteht, die dann in bekannter Weise auf das Chlorid einwirkt und dasselbe unter Chlorentwicklung teilweise in Nitrat überführt.

Um dies zu entscheiden, führte ich die Versuche nun so aus, dass ich Chlorcalcium von bestimmtem Wassergehalt anwandte und in dem Reaktionsprodukt die vorhandenen Mengen an Salpetersäure, Wasser und Salzsäure bestimmte.

Ueberleiten über kristallisiertes Chlorcalcium.

Das Chlorcalcium wurde durch zweimaliges Umkristallisieren gereinigt und schliesslich mit kaltem destilliertem Wasser auskristallisiert. Die Kristalle wurden zerkleinert und mit Filtrierpapier getrocknet. Zunächst führte ich eine Wasser- und dann eine Chlorbestimmung durch.

Bestimmung des Wassergehaltes.

Ich versuchte den Wassergehalt durch Erhitzen in einem Thermostaten durch Gewichtsverlust festzustellen. Mit Rücksicht auf die grosse Hygroskopizität des Chlorcalciums verfuhr ich in folgender Weise: Die in ein Porzellanschiffchen eingewogene Substanz wurde in einem Wägegläschen bei geöffnetem Stöpsel erhitzt; nach Beendigung wurde in noch warmem Zustande das Wägegläschen geschlossen und nach Erkalten die Gewichtsabnahme durch Wägen festgestellt und hieraus der Wassergehalt berechnet.

Bei folgenden Temperaturen führte ich Bestimmungen aus:

I. 2 Stunden bei 120° erhitzt.

Substanz:	0,3952 gr	0,3792 gr
Gewichtsverlust:	0,1665 gr	0,1580 gr
% Wasser:	42,14 %	41,66 %

im Mittel: **41,90 %**

II. 4 Stunden bei 200° erhitzt.

Substanz:	0,4632 gr	0,4133 gr
Gewichtsverlust:	0,2148 gr	0,1926 gr
% Wasser:	46,37 %	46,60 %

im Mittel: **43,48 %**.

Diese beiden Werte sind sehr verschieden und es ist leicht möglich, dass der Unterschied in einer Zersetzung des Chlorcalciums liegt. Da sich die Temperaturgrenze, bei der dessen Zersetzung beginnt, nicht genau feststellen lässt, bestimmte ich den Wassergehalt durch Erhitzen im Verbrennungsofen und Auffangen der Wasserdämpfe in einem gebogenen Chlorcalciumrohr.

In Porzellanschiffchen wurde Substanz erhitzt und die Wasserdämpfe durch einen absolut trockenen Luftsstrom in das abgewogene Chlorcalciumrohr geleitet. Bei einem ersten Versuch trat Zerstäubung der Substanz ein und es hatte den Anschein, als ob dieselbe in das Chlorcalciumrohr hinübersublimierte. Diesem Uebel wurde abgeholfen durch Bedecken der Substanz mit ausgeglühtem Bleioxyd.

Substanz:	0,2498 gr	0,3006 gr
Gefundenes Wasser	0,1082 gr	0,1308 gr
% Wasser:	43,32 %	43,52 %

im Mittel: **43,42 %**.

Das verwendete Chlorcalcium hat demnach einen Wassergehalt von 43,42 %; es kommt ihm also annähernd die Formel $CaCl_2 \cdot 5\ H_2O$ zu

Bestimmung des Chlorgehaltes.

Sie wurde nach Vollhardt durchgeführt. Brauchbare Resultate erhielt ich erst dann, nachdem ich das gefällte Chlorsilber filtrierte und im Filtrat den Ueberschuss an Silbernitrat zurücktitrierte. Es wurde so verfahren, dass eine abgewogene Menge Chlorcalcium in einem Masskolben zu 50 ccm gelöst, davon dann immer 10 ccm herauspippetiert und dann die Chlorbestimmung ausgeführt wurde.

Angewandte Substanz:		0,1494 gr
Davon der 5. Teil verwendet:		0,029880 gr
Wassergehalt entspr. 46,48 %:		0,012964 gr
Trockengewicht:		0,016916 gr.

Ag N O_3:	6,30 ccm	5,20 ccm
NH_4 S CN:	3,33 ccm	2,15 ccm
Ag NO_3 Verbrauch:	2,97 ccm	3,05 ccm
Gehalt an Chlor:	0,010529 gr	0,010812 gr
d. i. %:	62,24 %	63,92 %

% Gehalt im Mittel: **63,08**.

Der Chlorgehalt des Chlorcalciums wurde demnach bei allen Versuchen mit 63,08 % Chlor in Rechnung gezogen. Theoretisch enthält wasserfreies Chlorcalcium 63,87 % Chlor.

Die Versuche führte ich in der Weise aus, dass ich mit dem Beginn des Erhitzens sofort konzentriertes Stickstoffdioxyd überleitete.

Versuch I.

Es wurde Stickstoffdioxyd drei Stunden lang bei 110° übergeleitet.

Ergebnis: Die Substanz war kompakte trockene Grundmasse mit aufgeblähter Oberfläche. Da die erhaltenen Produkte immer sehr hygroskopisch waren, also beim Herausnehmen aus der Röhre und bei den weiteren Manipulationen bis zur Wägung immer unbestimmte Wassermengen aufnehmen, musste bei der Analyse stets eine Wasserbestimmung ausgeführt werden, damit die erhaltenen Resultate auf wasserfreie Substanz umgerechnet werden konnten. Das Reaktionsprodukt wurde immer in einem Porzellanschälchen gesammelt, offen eine Nacht im Exsikkator stehen gelassen, dann in der Reibschale zerrieben und in ein Wägegläschen gebracht.

a) Wasserbestimmung.

Dieselbe führte ich wie beim Chlorcalcium durch. Die auftretenden Stickstoffsauerstoffverbindungen mussten zu Stickstoff reduziert werden, da dieselben sonst mit der Feuchtigkeit

des Chlorcalciumrohres Salpetersäure bilden, als solche sich mit dem Luftstrom nicht weiter vertreiben lassen und so einen zu hohen Wassergehalt ergeben. Die Reduktion wurde, wie bei der organischen Elementaranalyse durch Ueberleiten der Dämpfe über zwei glühende Kupferspiralen, die im Wasserstoffstrom ausgeglüht waren, erreicht. Sie gelang vollständig, da in ein paar Stichproben das Chlorcalcium der Chorcalciumröhre immer neutrale Reaktion zeigte.

Substanz:	0,3082 gr	0,2740 gr
Gefundenes Wasser:	0,0924 gr	0,0816 gr
% Wasser:	29,98 %	29,80 %

im Mittel: **29,89** %.

b) Stickstoffbestimmung.

Angewandte Substanz:	0,6604 gr
Wassergehalt entspr. 29,89 %:	0,1974 gr
Trockengewicht:	0,4630 gr

Angewendete Substanz-Menge in gr	Stickoxyd		Stickstoffgehalt	
	ccm; 0° u. 760 mm	in gr	in gr	in %
0,4630	54,87	0,07401	0,0345530	7,46

c) Chlorbestimmung.

Angewandte Substanz:		1,1268 gr
Davon der 5. Teil verwendet:		0,225360 gr
Wassergehalt entspr. 29,89 %:		0,067361 gr
Trockengewicht:		0,157999 gr
Ag NO_3:	19,50 ccm	22,00 ccm
NH_4 SCN:	2,06 ccm	4,56 ccm
Ag NO_3 Verbrauch:	17,44 ccm	17,44 ccm
d. i. %	39,22 %	39,22 %

% Gehalt im Mittel: **39,22.**

Da in Chlorcalcium 63,08 % Chlor ich fand, ergibt sich, dass 23,86 % Chlor ausgetrieben wurden, bei einer Stickstoffaufnahme von 7,46 %.

Versuch II.

Stickstoffdioxyd 6 Stunden lang bei 110° übergeleitet.
Ergebnis: Substanz war trocken und kompakt.

a) Wasserbestimmung.

Substanz:	0,3196 gr	0,2475 gr
Gefundenes Wasser:	0,0846 gr	0,0719 gr
% Wasser:	29,32 %	29,05 %

im Mittel: **29,18** %.

b) Stickstoffbestimmung.

Angewandte Substanz:	1,0510 gr
Wassergehalt entspr. 29,18 %:	0,3067 gr
Substanz wasserfrei:	0,7443 gr.

Angewendete Substanz-Menge in gr	Stickoxyd		Stickstoffgehalt	
	ccm; 0° u 760 mm	in gr	in gr	in %
0,7433	97,01	0,13086	0,061090	8,21

c) Chlorbestimmung.

Angewandte Substanz:		0,8751 gr
Davon der 5. Teil verwendet:		0,175020 gr
Wassergehalt entspr. 29,18 %:		0,051071 gr
Trockengewicht:		0,123949 gr.
$Ag\,NO_3$:	20,00 ccm	21,00 ccm
$NH_4\,SCN$:	6,59 ccm	8,00 ccm
$Ag\,NO_3$ Verbrauch:	13,05 ccm	13,00 ccm
Gehalt an Chlor:	0,046262 gr	0,046085 gr
d. i %:	37,33 %	37,18 %

% Gehalt im Mittel: **37,25** % Cl.

Es sind demnach 63,08 — 37,25 = 25,83 % Chlor ausgetrieben worden.

Versuch III.

Stickstoffdioxyd 6 Stunden lang bei 60° übergeleitet.
Ergebnis: Substanz war teigig und zum Teil zähflüssig. Beim Pulverisieren ergab sich ein zähes Pulver.

a) Wasserbestimmung.

Substanz:	0,1709 gr	0,1666 gr
Gefundenes Wasser:	0,0508 gr	0,0491 gr
% Wasser:	29,73 %	29,61 %

im Mittel: **29,50** %.

b) Stickstoffbestimmung.

Angewandte Substanz:	1,0916 gr
Wassergehalt entspr. 29,50 %:	0,3232 gr
Trockengewicht:	0,7684 gr.

Angewendete Substanz-Menge in gr	Stickoxyd		Stickstoffgehalt	
	ccm; 0° u. 760 mm	in gr	in gr	in %
0,7684	183,40	0,24739	0,115490	15,03

c) Chlorbestimmung.

Angewandte Substanz:		0,1786 gr
Davon der 5 Teil verwendet:		0,035720 gr
Wassergehalt entspr. 29,50 %:		0,009867 gr
Trockengewicht:		0,025853 gr
$AgNO_3$:	10,20 ccm	10,00 ccm
NH_4SCN:	8,82 ccm	8,82 ccm
$AgNO_3$ Verbrauch:	1,38 ccm	1,18 ccm
Gehalt an Chlor:	0,0043958 gr	0,0041831 gr
d. i. %:	17,00 %	16,18 %

% Gehalt im Mittel: **16,59** % Chlor.

Bei diesem Versuch wurde also 63,08 — 16,59 = 46,49 % Chlor ausgetrieben.

Versuch IV.

Bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoffdioxyd 6 Stunden lang übergeleitet.

Ergebnis: Produkt wurde in eine Flüssigkeit mit suspendierten Kristallen, die an der Luft lebhaft rauchte, verwandelt. In der Porzellanschale beim Aufbewahren resultierte anfangs

eine zähflüssige Masse, die erst nach 6 tägigem Stehen im Exsikkator erstarrte zu einer festen glasigen Masse, die dann weiter untersucht wurde.

a) Wasserbestimmung.

Substanz:	0,1806 gr	0,1374 gr
Gefundenes Wasser:	0,0602 gr	0,0458 gr
% Wasser:	33,33 %	33,33 %

im Mittel: **33,33** %.

b) Stickstoffbestimmung.

Angewandte Substanz:	0,9134 gr
Wassergehalt entspr. 33,33 %:	0,3045 gr
Trockengewicht:	0,6089 gr.

Angewendete Substanz-Menge in gr	Stickoxyd		Stickstoffgehalt	
	ccm; 0° u. 760 mm	in gr	in gr	in %
0,6089	160,51	0,21652	0,10108	16,60

c) Chlorbestimmung.

Angewandte Substanz:		2,1650 gr
Davon der 5. Teil verwendet:		0,4330 gr
Wassergehalt entspr. 33,33 %		0,1443 gr
Substanz wasserfrei:		0,2887 gr
$AgNO_3$:	12,00 ccm	8,00 ccm
NH_4SCN:	5,19 ccm	1,27 ccm
$AgNO_3$ Verbrauch:	6,81 ccm	6,63 ccm
Gehalt an Chlor:	0,024141 gr	0,023858 gr
d. i. %:	8,36 %	8,26 %

% Gehalt im Mittel: **8,31**.

Bei diesem Versuch ist demnach bedeutend mehr Chlor, nämlich 63,08 — 8,31 = 54,77 % Chlor ausgetrieben worden.

Besprechung der Versuche.

Bei allen Versuchen konnte im Reaktionsprodukt salpetrige Säure auch nicht in Spuren nachgewiesen werden. Der Stickstoffgehalt stieg mit dem Sinken der Ueberleitungstemperatur

ganz bedeutend und bei gewöhnlicher Temperatur wurden sogar 16,60% erreicht; das Chlorcalcium also grösstenteils in Calciumnitrat mit 17,07% Stickstoff übergeführt Eindeutig ist dadurch festgestellt, dass es sich bei der Zersetzung von Chlorcalcium durch Stickstoffdioxyd lediglich um eine Wasserwirkung handelt; das Stickstoffdioxyd bildet mit dem Kristallwasser des Chlorcalciums Salpetersäure und diese wirkt zersetzend auf Chlorcalcium unter Chlorabspaltung und Bildung von Calciumnitrat ein. Bei höheren Temperaturen ist die Zersetzung eine geringere, weil hier das Kristallwasser und die sich bildende Salpetersäure zu rasch verdampfen.

Zur quantitativen Beurteilung der Zersetzung führte ich auch immer eine Chlorbestimmung im resultierenden Ueberleitungsprodukt aus und fand dabei, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, dass der wirkliche Chlorgehalt immer höher ist als der, welcher theoretisch dem Grad der Zersetzung in Bezug auf den Stickstoffgehalt entspricht.

Lfd. No.	% Stickstoff	Wirklicher Chlor-Gehalt	Theoretischer Chlor-Gehalt	Differenz
I.	7,46	39,22%	35,51%	+ 3,71
II.	8,21	37,25%	32,74%	+ 4,51
III.	15,03	16,59%	7,54%	+ 9,05
IV.	16,60	8,31%	1,74%	+ 6,57

Dieser höhere Chlorgehalt rührt davon her, dass die Masse noch freie Salzsäure zurückhält, die vom Kristallwasser festgehalten wird. Bei Versuch I und II ist die Differenz eine geringere, weil hier bei 100° gearbeitet wurde und der Chlorwasserstoff, je höher die Temperatur, um so vollständiger entweicht. Auch bei Versuch IV ist sie geringer wie bei Versuch III; Substanz IV stand nämlich acht Tage im Exsikkator und wurde vor der Analyse erwärmt.

Aus den Versuchen über die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf kristallisiertes Calciumchlorid ist zu ersehen, dass es gelingt, das Chlorcalcium vollkommen in Calciumnitrat überzuführen, dadurch, dass das Stickstoffdioxyd mit dem Kristall-

wasser Salpetersäure bildet und diese auf das Chlorid unter Zersetzung einwirkt. Dieselbe ist demnach eine reine Wasserwirkung, woraus erfolgt, dass umgekehrt bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf absolut trockenes Chlorcalcium keine Spur Stickstoff aufgenommen werden darf.

Ich liess deshalb Stickstoffdioxyd auch auf absolut trockenes Chlorcalcium einwirken.

Versuche mit wasserfreiem Chlorcalcium.

Um jede Spur von Feuchtigkeit auszuschliessen, führte ich die Versuche in einer an beiden Enden ausgezogenen dünnen Glasröhre durch, da bei Verwendung von Kork- oder Gummistopfen durch die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf diese Materialien immer Feuchtigkeit auftritt.

Das Kristallwasser wurde aus dem verwendeten Chlorcalcium vor dem Versuch durch längeres Erhitzen auf 200° vertrieben, worauf dann das Gasgemisch bei 300° übergeleitet wurde. Zunächst erwärmte ich die Glasröhre samt Chlorcalcium drei Stunden lang auf 150°, um die Substanz vollkommen trocken zu erhalten und leitete dabei durch die Röhre einen absolut trockenen Luftstrom Hierauf begann ich mit dem Ueberleiten und setzte die Operation 6 Stunden lang fort. Nach Beendigung dieses Versuches war das Chlorcalcium äusserlich fast gar nicht verändert. In den mittleren Partien der Röhre war es etwas zusammengefrittet, enthielt hier aber keine Spur von Salpetersäure. An beiden Enden trat in geringer Menge Nitratbildung ein, da die Substanz hier noch etwas feucht war, so dass sich Salpetersäure bilden konnte.

Es ist durch diesen Versuch einwandfrei festgestellt, dass absolut trockenes Chlorcalcium von Stickstoffdioxyd und Luft nicht zersetzt wird. Die an beiden Enden beobachtete spurenweise Nitratbildung rührt von nicht ganz vertriebener Feuchtigkeit her. Da mit absolut trockenem Chlorcalcium der Versuch negativ verlief, liess ich Stickstoffdioxyd noch auf andere Chloride und zwar zunächst auf absolut trockenes Chlorkalium bei 150° einwirken, und prüfte, ob nicht hier sich Kaliumnitrat bildete.

Versuch mit Chlorkalium.

Ich verwendete Chlorkalium, das durch Glühen von geringer Menge Feuchtigkeit befreit war. Es wurde in der gleichen Weise wie beim Chlorcalcium gearbeitet. Nach 6 stündigem Ueberleiten des Gasgemisches wurde folgendes beobachtet: Erhaltene Substanz war zusammengefrittet und zeigte sonst keine äusserlichen Veränderungen. Die qualitative Analyse ergab mit der Devarda-Methode keine Spur von Ammoniakentwicklung. Doch aber liess sich durch die Prüfung mit Eisensulfat und Schwefelsäure geringe Braunfärbung beobachten. Da aber die Reaktion nicht mehr eintrat, als das Reaktionsprodukt vor der Prüfung einige Zeit erwärmt war, so konnte sie nur von Spuren absorbierter Stickstoffdioxydmengen herrühren, nicht aber von einer wirklichen Bildung von Nitrat.

Es gelingt also nicht durch die Einwirkung von Stickstoffdioxyd und Luft auf absolut trockenes Chlorcalcium und Chlorkalium Nitrate zu erhalten; es ist aber nicht unmöglich, dass andere leichter zersetzliche Chloride, wie Kupferchlorür und Kupferchlorid mit Stickstoffdioxyd und Luft unter Nitratbildung reagieren.

Versuche mit Kupferchlorür.

Auch hier arbeitete ich zur Fernhaltung jeder Feuchtigkeit in einer an beiden Enden ausgezogenen Glasröhre und führte Versuche bei gewöhnlicher Temperatur, bei 150° und 300° durch.

Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur:

Zunächst erwärmte ich die Glasröhre samt Kupferchlorür 2 Stunden lang auf 300°, um die Substanz vollständig trocken zu erhalten und leitete dabei durch die Röhre einen absolut trockenen Luftstrom. Dies konnte durchgeführt werden, da Kupferchlorür selbst bei Glühhitze noch beständig ist. Die Substanz wurde hiedurch nur um eine Nuance dunkler gefärbt; chemisch konnte aber nicht die geringste Veränderung nachgewiesen werden. Nach dem Erkalten, unter gleichzeitigem Durchleiten von trockener Luft, liess ich 6 Stunden lang trockenes höchst konzentriertes Stickstoffdioxyd in einem mässigen Strom durchpassieren.

Das Kupferchlorür zeigte hernach nicht die geringste äussere wie auch chemische Veränderung. Die Röhre wurde zerschlagen und sofort auf Salpeter- und salpetrige Säure geprüft. Aber beide Säuren konnten selbst in Spuren nicht nachgewiesen werden. An beiden Enden zeigte die Substanz einen Stich ins blaugrüne. Diese Partien enthielten geringe Mengen Salpetersäure, die eben von der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf zurückgebliebene Feuchtigkeit herrührten.

Einwirkung bei 150°.

Ich liess bei diesem Versuch selbstverständlich die Röhre nicht abkühlen, sondern leitete nach dem Trockenen sofort ebenfalls 6 Stunden lang das Gas bei 150° über.

Durch das Ueberleiten trat eine bläuliche (5 cm), violette (5 cm), gelbe (7 cm), braune (7 cm), braun-schwarze (40 cm), braune (7 cm), gelbe (5 cm) und wieder bläuliche Farbenänderung der Substanz ein. Dabei konnte ich Spuren von Salpetersäure nur in den bläulichen Teilen wie beim vorigen Versuch und aus gleichen Gründen nachweisen. Die Verfärbungen der einzelnen Partie rührten wohl von einer mehr oder minder teilweisen Oxychloridbildung her, herbeigeführt durch die Oxydationswirkung von Sauerstoff und Stickstoffdioxyd bei der verhältnismässig hohen Versuchstemperatur.

Ein Versuch bei 300° ergab das gleiche negative Resultat.

Versuche mit Kupferchlorid.

Kupferchlorid verliert nach Graham das meiste Wasser bei 100°; vollständige Abgabe tritt erst bei höherer Temperatur ein.

Ich verwendete wasserhaltiges kristallisiertes Kupferchlorid, das durch Erhitzen auf 130° und unter Entweichen von stark sauren Dämpfen (Salzsäure) ein hellbraunes, trockenes Pulver ergab. Dieses Pulver wurde beim weiteren Erhitzen noch dunkler, bei einem Gewichtsverlust von 2,04 %. Eine quantitative Chlorbestimmung zeigte, dass dies so erhaltene Kupferchlorid nicht wesentlich verändert war. Um den Versuch bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur in einem Zug ausführen zu können, verwendete ich eine Röhre,

die länger als der Ofen war. Am Einleitungsende konnte dann die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden, während der Ofen auf 150° erhitzt wurde.

In beiden Anteilen der Kupferchloridbeschickung konnte keine Spur von Salpetersäure nachgewiesen werden, wodurch die bei den anderen Chloriden gemachte Erfahrung aufs beste bestätigt wird. Nicht einmal die Bildung nitrierter Produkte im Sinne von M. V. Thomas konnte stattgefunden haben, denn sonst müsste bei der Prüfung auf Salpetersäure eine Reaktion erhalten worden sein.

Es war nun interessant auch andere wasserfreie Salze in die Untersuchung einzuziehen, um zu erfahren, ob sich durch die Einwirkung von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff der Säurerest nicht durch den Salpetersäurerest ersetzen lässt. Ich führte deshalb aus diesem Grunde noch Versuche mit Calciumkarbonat und Kaliumkarbonat aus, und zwar bei Temperaturen von 150°.

Doch war auch hier das gleiche Verhalten wie bei den Chloriden zu konstatieren; es findet also unter diesen Umständen keine Bildung von Nitraten statt.

Es war unmöglich irgend ein Chlorid oder Karbonat durch Stickstoffdioxyd und Luft in absolut trockenem Zustand durch Wärme unter Nitratbildung zu zersetzen. Dagegen gelang es leicht, das kristallisierte Chlorcalcium durch die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur in Calciumnitrat überzuführen. Die Reaktion lässt sich, wie schon ausgeführt, dadurch erklären, dass durch die Einwirkung von Stickstoffdioxyd und Luft auf Kristallwasser Salpetersäure entsteht.

Es ist selbstverständlich, dass auch andere kristallwasserhaltige feste Salze mit dem Gasgemisch unter Salpetersäurebildung reagieren werden. Dabei wählte ich bei den weiteren Versuchen solche Salze, die durch Salpetersäure nicht zersetzt werden. So lässt sich durch Absorption eines stickstoffdioxydhaltigen Gemisches ein Produkt erhalten, in welchem die Salpetersäure in freiem Zustand enthalten ist und daraus durch Erhitzen und Kondensieren gewonnen werden kann. Gelingt

es dabei, hochprozentrige Säure zu gewinnen, so war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass ein solches Verfahren für die Technik Bedeutung erlangen konnte.

Ich ging daher zu einer neuen Versuchsserie über, bei welcher die Einwirkung des Stickstoffdioxyd- und Luftgemisches auf feste kristallwasserhaltige Salze studiert und die Konzentration der sich bildenden Salpetersäure bestimmt werden soll. Die zu den Versuchen benützten Salze sind: Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Kalialaun, Zinksulfat, Kupfersulfat, Calciumsulfat und Dinatriumphosphat.

III. TEIL.

Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf kristallwasserhaltige feste Salze.

Die verwendeten Salze reinigte ich durch Umkristallisieren und erhielt sie durch Abpressen mit Filtrierpapier lufttrocken. Die Versuche wurden in der gleichen Apparatur, wie beim Chlorcalcium angegeben, ausgeführt. Die Salze wurden wieder in die Röhre gebracht und verschiedene konzentrierte Gasgemische bei gewöhnlicher Temperatur übergeleitet. Um die Verhältnisse bei verschiedenen Konzentrationen feststellen zu können, arbeitete ich nicht wie bei den bisherigen Versuchen nur mit sogenanntem konzentriertem Gas, sondern auch mit einer sehr stickstoffdioxydarmen Mischung, welche ca. 1—3 % Stickstoffdioxyd enthielt und durch alle Versuche hin die Bezeichnung verdünntes Gas führt. Gerade die letztere Mischung hatte einen besonderen Wert, da die bei der technischen Salpetersäureerzeugung durch die Hochspannungsflamme gewonnenen Gase eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen.

Wie schon erwähnt, wurde bei diesen Versuchen das Hauptaugenmerk auf die entstehende freie Säure gelenkt.

Ihre Menge lässt sich natürlich nicht dadurch feststellen, dass man die Gewichtszunahme der Schiffchen bestimmt, denn die übergehenden Gase reissen sowohl Salpetersäure wie Wasserdampf mit und verringern dadurch das Gewicht des Reaktions-

produktes. Dagegen lässt sich mit Leichtigkeit die Konzentration der Salpetersäure im Reaktionsprodukt berechnen. Geht man von einer abgewogenen Menge des kristallisierten Salzes aus, so ergibt sich durch Rechnung der Gehalt an wasserfreiem Salz. Bestimmt man nach geschehener Operation das Gewicht des Reaktionsproduktes und titriert die Menge der darin befindlichen freien Salpetersäure, so lässt sich durch Subtraktion des berechneten wasserfreien Salzes und der Salpetersäuremenge von dem Gewicht des Reaktionsproduktes das noch vorhandene Wasser ermitteln und damit ohne weiteres der Prozentgehalt der vorliegenden Säure. Wenn auch die Gewichtszunahme, wie schon oben angegeben, sich nicht zur Bestimmung der Konzentration der sich bildenden Salpetersäure verwerten lässt, so kommt dieser Grösse doch eine gewisse Bedeutung insofern zu, als sich daraus die Verluste an Wasser bezw. Salpetersäure berechnen lassen. Daher wurde bei den Versuchen auch die Gewichtszunahme prozentual berechnet. Dieselbe gibt für sich natürlich noch kein richtiges Bild über die Menge der gebildeten Salpetersäure, da ein Teil derselben mit den Gasen fortgerissen wird. Um bei allen Wägungen verlässige Gewichte zu bekommen, führte ich dieselben in geschlossenen Wägegläschen aus.

Versuche mit kristallisiertem Natriumsulfat.

Das verwendete Natriumsulfat war chemisch reines Präparat. Zur Prüfung des Kristallwassergehaltes wurde eine Wasserbestimmung ausgeführt durch Erhitzen in einem Porzellanschälchen. Nach langsamem Anwärmen und zweimaligem Erhitzen auf 180° trat Gewichtskonstanz ein.

Angewandte Substanz:	0,5972 gr	0,4338 gr
Gewichtsverlust:	0,3418 gr	0,2476 gr
% Wasser:	57,23 %	57,08 %

Wassergehalt im Mittel: **57,15 %**

Dies entspricht der Formel: $Na_2SO_4 + 10\ H_2O$.

Zunächst leitete ich über die Substanz konzentriertes Stickstoffdioxyd.

Gleich beim Eintreten der roten Dämpfe in das Glasrohr trat in den Schiffchen der Reihe nach teilweise Ver-

flüssigung ein. Nach zweistündigem Ueberleiten war in allen Schiffchen eine Flüssigkeit mit Kristallen von einem wasserärmeren Natriumsulfat enthalten. Das erhaltene Reaktionsprodukt ergab bei der Prüfung auf salpetrige Säure ein vollkommen negatives Resultat. Dagegen war freie Salpetersäure in solcher Menge vorhanden, dass man starkes Rauchen bemerken konnte. Der Salpetersäuregehalt wurde durch Titration mit $^1/_{10}$ n Kalilauge festgestellt und die Konzentration an Salpetersäure auf folgende Weise berechnet.

Angewandte Substanz: 0,5658 gr

a) Titration mit $^1/_{10}$ n Kalilauge · i = 0,96
Verbrauchte Kalilauge: 50,1 ccm · i = 48,09 ccm
Salpetersäure in gr: 48,09 · 0,006301 gr = 0,3030 gr

b) Gewichtszunahme:
Wassergehalt entspr. 57,15 % H_2O: 0,3234 gr
Trockengewicht: 0,2424 gr
Gewicht nach Ueberleiten: 0,8183 gr
Gewichtszunahme: **44,62 %**

c) Berechnung der Konzentration:
Gewicht nach Ueberleiten: 0,8183 gr
Trockengewicht: 0,2424 gr
Gewicht von $H_2O + HNO_3$: 0,5759 gr
Davon HNO_3: 0,3030 gr
also % HNO_3: **52,61 %**

Im Hinblick auf die überraschend hohe Konzentration von 52,61 % wiederholte ich den Versuch und leitete konzentriertes Gas 4 bezw. 5,5 Stunden über.

Versuchsreihe I.

Konzentriertes Gas 4 bezw. 5,5 und 6 Stunden übergeleitet.

Es trat wieder ein stufenweises Zerfliessen der Kristalle in der sich bildenden Salpetersäure ein. Gleichzeitig liess sich die Beobachtung machen, dass die innere Wandung der Ueberleitungsröhre feucht wurde. Beim Herausnehmen war der flüssige Inhalt der Schiffchen gelbgrün gefärbt, welche Farbe aber unter Entweichen von Stickstoffdioxyd rasch verschwand. Die Wägegläschen, in denen die Schiffchen untergebracht waren,

färbten sich daher intensiv braun. Für die Wägung erwies es sich aber als unnötig die braunen Dämpfe zuvor abzusaugen, da sie, wie ich bei mehreren Versuchen besonders feststellte, keinen bestimmbaren Wägungsfehler verursachten. Das Reaktionsprodukt rauchte an der Luft sehr stark. Die Resultate der ausgeführten Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Versuchs Dauer	Subst. kristallisiert	Wasser-Gehalt	Trocken Gewicht	Gewicht u. Überleiten	ccm KOH i = 1,00	Salpeter-Säure in gr	Freie Säure	Gewichts-Zunahme
4 h	0,2554	0,1460	0,1094	0 3934	27,25	0,1717	60,46 %	54,03 %
4 h	0,4690	0,2680	0,2010	0,7264	50,69	0,3194	60,79 %	54,88 %
5,5 h	0,6170	0,3526	0,2644	1,0452	78,40	0,4940	63,27 %	69,40 %
6 h	0,9166	0,5238	0,3928	1,5476	115,93	0,7305	63,26 %	68,83 %

Nach 5,5 stündigem Ueberleiten wurde also die grösste Gewichtszunahme von 69,27 % und die höchste Säurekonzentration von 63,27 % erreicht, während nach 6 stündigem Ueberleiten die Gewichtszunahme nur mehr 68,83 % bei einer Säurekonzentration von 63,26 % betrug. Die höchste Säurekonzentration trat demnach nach 5,5 stündigem Ueberleiten ein; bei längerer Dauer geht durch Verdunsten von Salpetersäure durch die übergehenden Gase die prozentuale Gewichtszunahme zurück, während die Säurekonzentration annähernd die gleiche bleibt. Es geht daraus hervor, dass nach 5,5 Stunden die Reaktion beendet ist, also eine höhere Konzentration an Salpetersäure nicht mehr auftritt und weiteres Ueberleiten nur die Salpetersäureverluste vergrössert.

Bei einem Versuch, der wegen fortgeschrittener Zeit nicht zu Ende geführt werden konnte, überliess ich den Schiffcheninhalt der Einwirkung des konzentrierten Stickstoffdioxydgases bei verschlossenem Rohr etwa 14 Stunden lang. Dabei ergab sich eine Konzentration von 61,20 %, ein Wert, der niedriger ist als der bei den vorhergehenden Versuchen, was sich wohl daraus erklärt, dass das Stickstoffdioxyd nicht genügend viel Sauerstoff zur Bildung von Salpetersäure enthielt. Diese Versuche bezeugen, dass die erreichbare Höchstkonzentration an Salpetersäure beim Ueberleiten von konzentriertem

Gas sich bis auf ca. 60 % treiben lässt. Ist diese Konzentration erreicht, so verflüchtigt sich bei längerem Ueberleiten die höchst konzentrierte Salpetersäure, was an dem nun beginnenden Auftreten der weissen Salpetersäuredämpfe und auch an dem rapiden Sinken des Gewichtes zu ersehen ist. Dabei wurde immer am Reaktionsprodukt eine grüngelbe Färbung wahrgenommen, die an der Luft also bei Sauerstoffüberschuss unter Entwicklung von Stickstoffdioxyd sofort verschwand. Diese Erscheinung lässt also schliessen, dass die Färbung ihre Ursache in dem Sauerstoffmangel des verwendeten konzentrierten Stickstoffdioxydes hat. Ich untersuchte deshalb im folgenden die Einwirkung von Stickstoffdioxyd bei grossem Sauerstoffüberschuss und verwendete sogenanntes verdünntes Gas mit 2—3 % Stickstoffdioxyd. Es war interessant zu erfahren, ob mit verdünntem Gas auch die hohe Säurekonzentration erreicht werden kann und wie lange man dazu Gas überleiten musste.

Versuchsreihe II.

Wie bei den Versuchen mit konzentriertem Gas trat auch hier Zerfliessen der Substanz, vom Einleitungsende beginnend und durch die ganze Beschickung allmählich fortschreitend, ein. An der Röhre dagegen schlug sich nicht soviel Feuchtigkeit nieder wie bei den Versuchen mit konzentriertem Gas. Die Schiffchen rauchten ab Versuch No. 5 beim Herausnehmen, sowie beim Giessen ins Becherglas; das Ueberleitungsprodukt jedoch war vollkommen farblos.

Versuchs-Dauer	Subst. kristallisiert	Wasser-Gehalt	Trocken-Gewicht	Gewicht n. Überleiten	ccm KOH i = 1,00	Salpetersäure in gr	Freie Säure	Gewichts-Zunahme
1 h	0,4522	0,2584	0,1938	0,5596	22,77	0,1435	39,23 %	23,75 %
1 h	0,4610	0,2635	0,1975	0,5524	19,89	0,1253	35,30 %	19,85 %
2 h	0,4182	0,2390	0,1792	0,5572	26,53	0,1672	44,23 %	33,24 %
2 h	0,2936	0,1678	0,1258	0,3624	17,17	0,1082	45,73 %	23,43 %
3 h	0,4762	0,2722	0,2040	0,6810	35,35	0,2227	46,69 %	33,01 %
4 h	0,5142	0,2939	0,2203	0,7449	49,59	0,3125	59,60 %	44,87 %
5 h	0,4641	0,2653	0,1988	0,6499	43,43	0,2737	60,68 %	40,04 %
6 h	0,5472	0,3127	0,2345	0,7300	48,37	0,3048	61,51 %	33,41 %

Die Gewichtszunahme war bei diesen Versuchen eine unregelmässige; es ist aber doch ein Steigen und ab Versuch No. 6 ein Fallen zu ersehen.

Versuchsreihe III.

Versuchs-Dauer	Subst. kri. stallisiert	Wasser-Gehalt	Trocken-Gewicht	Gewicht n. Überleiten	ccm KOH i 1,00	Salpeter-Säure in gr	Freie Säure	Gewicht-Zunahme
3 h	0,2568	0,1468	0,1100	0,2852	10,71	0,0675	38,52 %	11,06 %
5 h	0,3151	0,1801	0,1350	0,3672	16,77	0,1057	45,51 %	16,53 %
7 h	0,6518	0,3725	0,2793	0,7836	41,21	0,2597	51,49 %	20,23 %
8 h	0,6248	0,3571	0,2677	0,8222	48,28	0,3042	84,86 %	31,59 %
9 h	0,6030	0,3446	0,2584	0,7792	48,58	0,3061	58,78 %	29,22 %
10 h	0,5324	0,3043	0,2281	0,6006	35,85	0 2259	60,64 %	12,81 %

Obgleich bei dieser Versuchsreihe die Reaktion sogar bis auf 10 Stunden ausgedehnt wurde, stieg die Konzentration nur bis 60,64 % Salpetersäure, einen Wert, der bei der vorausgehenden Serie merkwürdigerweise schon nach 6 Stunden Ueberleiten erhalten wurde.

Die auffälligste Erscheinung bei diesen Versuchen ist, dass das Reaktionsprodukt vollkommen farblos bleibt und es ist daher einwandfrei festgestellt, dass die dabei resultierende Entfärbung eine Wirkung der grösseren Sauerstoffmenge im Gas ist. Die Höchstkonzentration stieg aber beim Ueberleiten von verdünntem Gas nicht so hoch. Der Grund hiefür mag wohl in der bedeutend grösseren Geschwindigkeit des verdünnten Gasstromes, welche ja eine Folge seiner Erzeugung ist, liegen, da bei derselben das Verdampfen der Salpetersäure schon bei niedriger Konzentration eintreten kann. Ich liess deshalb bei dem folgenden Versuch verdünntes Stickstoffdioxyd nochmals auf kristallisiertes Natriumsulfat einwirken, aber nicht durch Ueberleiten, sondern führte den Versuch in der Weise aus, dass ich die mit Substanz beschickte und mit verdünntem Gas gefüllte Röhre über Nacht stehen liess.

Versuchsreihe IV.

Substanz kristallisiert	Wasser-Gehalt	Trocken-Gewicht	Gewicht nach Ueberleiten	ccm KOH i = 1,00	Salpeter-Säure in gr	Freie Säure	Gewichts-Zunahme
0,2666	0,1523	0,1143	0,3308	17,00	0,1071	49,47 %	24,08 %
0,3254	0,1860	0,1394	0,3696	17,37	0,1095	47,57 %	13,59 %

Am andern Tag war der Röhreninhalt vollkommen farblos. Die Konzentration aber nur 49,47 %, da die vorhandene Menge an Stickstoffdioxyd zu gering war.

Es wurde daher ein weiterer Versuch ausgeführt, bei dem zuerst das Gasgemisch während drei Stunden in langsamen Strom übergeleitet wurde, worauf die mit dem Gasgemisch gefüllte Röhre noch über Nacht unter Verschluss stehen blieb.

Versuchsreihe V.

Auch jetzt war am andern Tag das Gas in der Röhre vollkommen entfärbt. Die Konzentration der Salpetersäure dagegen war viel höher als bei allen vorhergehenden Versuchen gestiegen, was sich schon daran erkennen liess, dass der Schiffcheninhalt beim Herausnehmen der Röhre ganz aussergewöhnlich stark qualmte. Wie die folgende Tabelle zeigt, betrug die Konzentration der Salpetersäure 64,00 %.

Substanz kristallisiert	Wasser-Gehalt	Trocken-Gewicht	Gewicht nach Ueberleiten	ccm KOH i = 1,00	Salpeter-Säure in gr	Freie Säure	Gewichts-Zunahme
0,2398	0,1370	0,1028	0,3384	23,93	0,1508	64,00 %	41,12 %
0,3048	0,1742	0,1306	0,4322	30,09	0,1896	62,85 %	41,80 %

Es ist also die gemachte Annahme richtig, dass die beim Ueberleiten von verdünntem Gas geringere Höchstkonzentration als bei Verwendung von konzentriertem Stickstoffdioxyd von der grösseren Ueberleitungsgeschwindigkeit des ersteren Gasgemisches herrührt. Um hohe Salpetersäurekonzentration zu erhalten, genügt es also schon sehr stark mit Luft verdünntes Stickstoffdioxydgas anzuwenden. Mit hoch konzentriertem bleibt nicht nur die Konzentration kleiner, sondern es wird auch salpetrige Säure gebildet. Bei dem Ueberleiten der Gase kann

man auch die Beobachtung machen, dass das verdünnte Gas, trotz des starken Gasstromes, sehr rapid vom Natriumsulfat aufgenommen wird und es lange Zeit dauert, bis am Austrittsende der Röhre die braune Farbe des Stickstoffdioxydes auftritt, während beim konzentrierten Gas eine vollständige Entfärbung nicht zu beobachten ist. Es ist daher die Ausnützung des Stickstoffdioxydes eine vollständigere bei geringerer Konzentration.

Die Gewichtszunahme ist bei allen bisher gemachten Versuchsserien eine sehr unregelmässige. Dies hängt mit der Flüchtigkeit der Säure bezw. des Wassers zusammen, welche nicht nur eine Funktion der Ueberleitungsgeschwindigkeit, sondern auch der Oberflächengestaltung ist, also der Art und Weise, wie die Substanz in den Schiffchen verteilt wurde.

Interessant ist es noch zu berechnen, wie gross die Verflüchtigung an Wasser bezw. Salpetersäure ist, welche durch das Ueberleiten hervorgerufen wird: Nach 6stündigem Ueberleiten beträgt dieselbe bei Verwendung von konzentriertem Gas 18,99 %, während in der gleichen Versuchszeit mit verdünntem Gas 39,01 % Wasser, also bedeutend mehr und nach 10stündiger Dauer schon 51,32 % Wasser durch Verflüchtigung verloren gehen. Diese beiden Resultate zeigen also ganz deutlich, dass bei Versuchen mit verdünntem Gasgemisch wegen dessen grösserer Geschwindigkeit bedeutend mehr Flüssigkeit verdampft wird, und die entweichenden Dämpfe nur verhältnismässig verdünnte Salpetersäure liefern.

Versuche mit kristallisiertem Alaun.

Wie bei den mit Natriumsulfat verwendete ich das kristallisierte Salz und bestimmte zunächst dessen Wassergehalt.

Die Wasserbestimmung wurde durch Erhitzen auf 150° bis zur Gewichtskonstanz vorgenommen.

Angewandte Substanz:	0,2269 gr	0,4848 gr
Gewichtsverlust:	0,1016 gr	0,2165 gr
% Wasser:	44,77 %	44,65 %

Wassergehalt im Mittel: **44,72**%,

während der reine Alaun mit 24 H_2O = 45,55 % Wasser enthält.

Bei der Bestimmung der gebildeten Salpetersäure musste in Betracht gezogen werden, dass bei der Titration des Alauns mit Alkalihydroxyd Aluminiumhydroxyd entsteht und alkalische Reaktion erst dann eintritt, wenn alles Aluminium gefällt ist. Deshalb wurde zuerst festgestellt, wieviel Kalilauge der verwendete Alaun zur Neutralisation selbst brauchte.

Angewandte Substanz:	0,3098 gr	0,2607 gr
Wassergehalt entspr. 44,72 %:	0,1385 gr	0,1166 gr
Trockengewicht:	0,1713 gr	0,1441 gr
ccm KOH i = 1,00:	18,58 ccm	15,65 ccm
1 gr Alaun braucht zur Neutr. selbst ccm KOH:	108,46 ccm	108,60 ccm

d. i. Mittel: **108,53** ccm.

Es wurde genau so verfahren wie beim Natriumsulfat, aber wie schon erwähnt, nur mit verdünntem Gas gearbeitet. Nach 1stündiger Einwirkung waren die Kristalle trüb. Nach längerer Zeit wurden sie etwas teigig; Verflüssigung wie beim Natriumsulfat trat aber nicht ein.

Versuch-Dauer	Substanz kristallisiert	Wasser-Gehalt	Trocken-Gewicht	Gewicht n. Ueberleiten	ccm KOH i=1,00	davon für Neutralisation	also ccm KOH	Salpeter-Säure in gr	Freie Säure in %	Gewicht-Zunahme in %
1 h	0,5786	0,2587	0,3199	0,6960	54,64	34,72	19,92	0,1256	33,37	20,29
2 h	0,4622	0,2067	0,2555	0,5986	51,41	27,73	23,68	0,1492	43,49	29,21
3 h	0,5144	0,2301	0,2843	0,6910	61,40	30,85	30,55	0,1925	47,33	34,33
4 h	0,3893	0,1741	0,2152	0,5352	48,98	23,35	25,63	0,1615	50,47	37,48

Schiffchen bei Versuch No. 3 rauchte beim Herausnehmen schon beträchtlich, noch stärker aber bei Versuch No. 4 und es konnte deshalb angenommen werden, dass durch längeres Ueberleiten eine höhere Konzentration als bis ca. 50 % nicht erreicht wird.

Beim Ueberleiten über Alaun beträgt also die erreichbare Höchstkonzentration nicht mehr als ca. 50 % Salpetersäure und merkwürdigerweise verflüchtigten sich, trotz dieser niedrigen Säurekonzentration, auch hier die weissen Dämpfe hochprozentiger Säure. Diese Tatsache kann nicht anders erklärt werden, als dass sich hier, wie beim Natrium-

sulfat ein wasserärmeres Hydrat bildet, das für sich schon eine gewisse Wassermenge beansprucht, die zur Bildung von Salpetersäure nicht verfügbar ist.

Versuche mit kristallisiertem Magnesiumsulfat.

Dieses Salz wurde ebenfalls durch Umkristallisieren gereinigt und lufttrocken verwendet.

Die Wasserbestimmung, welche durch Erhitzen auf 240° bis zur Gewichtskonstanz durchgeführt wurde, lieferte folgende Resultate:

Angewandte Substanz:	0,4094 gr	0,4944 gr
Gewichtsverlust:	0,2142 gr	0,2592 gr
% Wasser;	52,33 %	52,43 %

Wassergehalt im Mittel: **52,38 %**

Dieser entspricht der Formel $Mg\,SO_4 \cdot 7\,H_2O$.

Die Ausführung der Versuche war dieselbe wie beim Alaun. Das Reaktionsprodukt zeigte keine nennenswerte Veränderung; die Kristalle nahmen vielmehr nur Fettglanz an.

Versuchs-Dauer	Subst. kristallisiert	Wasser-Gehalt	Trocken-Gewicht	Gewicht n. Überleiten	ccm KOH i = 1,00	Salpetersäure in gr	Freie Säure	Gewichts-Zunahme
3 h	0,6378	0,3341	0,3037	0,7334	16,04	0,1011	23,52 %	13,42 %
4 h	0 5946	0,3144	0 2832	0,7090	21,38	0,1347	31,64 %	19,24 %
5 h	0,6306	0,3303	0,3003	0,7678	26,04	0,1641	35,10 %	21,76 %
6 h	0,4739	0,2482	0.2257	0,5778	19,70	0 1241	35,26 %	21,92 %

Auch hier entwichen nach 3 stündigem Ueberleiten aus der Röhre die weissen Salpetersäuredämpfe und nach 6 stündiger Versuchsdauer qualmte dieselbe sehr stark, trotzdem der Gehalt an freier Säure in den Schiffchen scheinbar nicht mehr als 35,26 % betrug. Es tritt hier also eine ähnliche Erscheinung wie beim Alaun auf.

Die Versuche mit Natriumsulfat, Kalialaun und Magnesiumsulfat haben ganz verschiedene Resultate ergeben. Die erreichbare Höchstkonzentration in den Schiffchen war beim Natriumsulfat ca. 60 % freie Säure und bei den beiden anderen

Salzen betrug sie nur ca. 50 bezw. 35% Salpetersäure. Es liegt also bei diesen drei Salzen ein verschiedenes Verhalten bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf ihr Kristallwasser vor und da die Salze selbst chemisch nicht verändert werden, so ist der erste Gedanke der, dass dies eine Folge der Festigkeit ist, mit der das Kristallwasser an das Salz gebunden ist. Und in der Tat besteht eine Analogie zwischen letzterer Eigenschaft und der durch Ueberleiten erreichten Säurekonzentration. Beim Natriumsulfat, das leicht verwittert, steigt dieselbe bis auf ca. 60% und beim Alaun und Magnesiumsulfat, welche beide festere Hydrate bilden, beträgt die Höchstkonzentration nur 50 bezw. 35%.

Versuche mit kristallisiertem Dinatriumphosphat.

Bei der Wasserbestimmung zeigte sich, dass das angewandte Salz 54,48% Wasser enthielt und annähernd der Formel $Na_2\ H\ PO_4 \cdot 9—10\ H_2O$ entspricht.

Das Natriumphosphat reagierte am stärksten von allen bisher verwendeten Salzen. Es wurde geradezu vehement vom Phosphat verschluckt und erst nach einstündigem Durchleiten war die Röhre von den braunen Dämpfen vollständig erfüllt. Die Substanz blähte sich auf und verflüssigte sich sodann, um nach 1,5 stündigem Ueberleiten wieder vollkommen trocken zu werden. Von jetzt ab behielt das Gasgemisch seine dunkle Farbe bei, während an beiden Enden gleichzeitig weisse Salpetersäuredämpfe auftraten.

Lfd. No.	Versuchs-Dauer	Subst. kristallisiert	Wasser-Gehalt	Trocken-Gewicht	Gewicht n. Überleiten	ccm KOH i = 1,00	Salpetersäure in gr	Freie Säure	Gewichts-Zunahme
1.	3 h	0,3848	0,2096	0,1752	0,6290	47,52	0,2994	65,98 %	63,46 %
2.	4 h	0,3228	0,1759	0,1469	0,5762	47,32	0,2982	69,45 %	78,50 %
3.	5 h	0,2912	0,1586	0,1326	0,5336	45,84	0,2888	72,03 %	83,24 %
4.	6 h	0,1902	0,1036	0,0866	0,3452	28,91	0,1822	70,44 %	81,50 %

Als nach Beendigung des Versuches die Ueberleitungsröhre mit Wasser ausgewaschen wurde, entwickelte sich massenhaft weisser Rauch. Es ist also die Innenwandfeuchtigkeit hoch konzentrierte Salpetersäure.

Versuch mit kristallisiertem Zinksulfat.

Der Wassergehalt des verwendeten Salzes betrug 43,93 % und entspricht also der Formel: $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$.

Wie beim Kalialaun musste zuerst festgestellt werden, wieviel Kalilauge das Zinksulfat zur Neutralisierung selbst brauchte.

Angewendete Substanz:	0,2427 gr	0,2237 gr
Wassergehalt entspr. 43,93 %:	0,1042 gr	0,0983 gr
Trockengewicht:	0,1385 gr	0,1254 gr
ccm KOH i = 1,00:	13,97 ccm	12,77 ccm
1 gr Zinksulfat braucht zur Neutr. selbst ccm KOH:	100,87 ccm	101,83 ccm

d. i. Mittel: **101,35** ccm.

Das Salz wurde fettglänzend; Verflüchtigung konnte aber nicht wahrgenommen werden.

Versuch-Dauer	Substanz kristallisiert	Wasser-Gehalt	Trocken-Gewicht	Gewicht n. Überleiten	ccm KOH i = 1,00	davonfür Neutralisation	also ccm KOH	Salpeter-Säure in gr	Freie Säure in %	Gewicht-Zunahme in %
1 h	0,3632	0,1596	0,2036	0,4350	35,24	20,63	14,61	0,0920	39,78	19,77
3 h	0,4438	0,1950	0,2488	0,5790	52,37	25,21	27,16	0,1711	51,83	30,36
4 h	0,4566	0,2006	0,2560	0,6076	55,94	25,94	30,00	0,1890	53,81	33,07
5 h	0,4712	0,2070	0,2642	0,5676	52,57	26,78	25,79	0,1625	53,56	20,46

Ebenfalls nach ca. 2—3 Stunden Ueberleiten fingen die Schiffchen zu rauchen an und nach 5 Stunden quamlten sie direkt.

Diese Versuche zeigen wieder, dass je fester das Kristallwasser an das Salz gebunden ist, desto niedriger der in den Schiffchen enthaltene Prozentgehalt an freier Säure ist. Schliesslich leitete ich noch das Gasgemisch über zwei äusserst beständige Kristallsalze, über kristallisiertes Kupfersulfat und kristallisiertes Calciumsulfat.

Versuch mit kristallisiertem Kupfersulfat.

Dasselbe hatte einen Wassergehalt von 36,42 %; entspricht also der Formel $Cu\ SO_4 \cdot 5\ H_2O$.

Die Resultate waren mit dieser Verbindung sowie beim Calciumsulfat ganz abweichend von allen bisher besprochenen Fällen.

Der weisse Rauch der Salpetersäuredämpfe trat sofort auf, während die Substanz nicht die geringste Veränderung zeigte. Ferner war der Säuregehalt in den Schiffchen so minimal (ca. 0,5 ccm $^1/_{10}$ n KOH), dass von einer Bestimmung derselben Abstand genommen werden musste. Die Gewichtszunahme war am Anfang negativer Art; es ergaben sich Gewichtsveränderungen von — 0,0002 gr, — 0,0018 gr, + 0,0022 gr und 0,0038 gr nach Ueberleitungszeiten von 3, 4, 5 und 6 Stunden.

Versuch mit kristallisiertem Calciumsulfat.

Wie schon erwähnt, waren hier die Verhältnisse ähnlich wie beim Kupfersulfat. Die Gewichtszunahme war ebenfalls minimal, betrug nur 2% mit einem Säuregehalt von nur ca. 0,5 ccm $^1/_{10}$ n Kalilauge.

Wie ich schon bei der Besprechung der einzelnen Versuche immer besonders hingewiesen habe, entwickelten sich nach einer für jedes kristallisierte Salz etwas verschiedenen Ueberleitungsdauer weisse Dämpfe konzentrierter Salpetersäure. Bei den sehr beständigen kristallwasserhaltigen Salzen, wie beim Kupfersulfat und Calciumsulfat traten dieselben sofort auf, während sie bei Salzen, die verwittern also weniger beständig sind, erst nach einer bestimmten Ueberleitungsdauer aus der Röhre entwichen. Es war interessant zu erfahren, wie hoch die Konzentration der sich verflüchtigenden Salpetersäure ist, weshalb ich noch besondere Versuche anstellte, die entweichende Salpetersäure zu kondensieren und den Gehalt derselben zu bestimmen. Zu diesen Versuchen verwendete ich Dinatriumphosphat, Zinksulfat und Magnesiumsulfat, sowie Kupfersulfat und Calciumsulfat. Es gelang aber nur bei den ersten drei Salzen die entweichenden Salpetersäuredämpfe zu kondensieren.

Zur Ausführung dieser Versuche verwendete ich für die Aufnahme der Schiffchen eine an einem Ende knieförmig

abgebogene Durchleitungsröhre. Daran schloss sich eine U-Röhre mit Ablaufansatz, die zur Kondensation der weissen Dämpfe mit einer Kältemischung umgeben war. Um die Gummiververbindung vor dem Angriff der Salpetersäuredämpfe zu schützen, war das Ende des Reaktionsrohres so lang ausgezogen, dass es in den einen Arm des U-Rohres sehr tief eingesenkt werden konnte. An dem anderen Schenkel der U-Röhre war zur Vermeidung des Eindringens von Feuchtigkeit eine Chlorcalciumröhre aufgesetzt. Die kondensierte Säure tropfte aus dem Ablaufrohr in einen mit Hilfe eines Korkes luftdicht angeschlossenen, gewogenen Erlenmeyerkolben ab. Nach Beendigung des Versuches wurde der Erlenmeyerkolben verkorkt, wieder gewogen, und nach schnellem Verdünnen mit Wasser die Säure wie bei den früheren Versuchen mit $^1/_{10}$ n Kalilauge titrimetrisch bestimmt. Im folgenden sind die einzelnen Resultate angeführt und ausserdem auch die Säurekonzentration des in den Schiffchen erhaltenen Reaktionsproduktes angegeben.

I. Dinatriumphosphat.

Zeit des Auffangens	Gewicht des Kondens.-Produktes	ccm KOH i = 1,00	Salpeter-Säure in gr	% Säure	% Säure in den Schiffchen
0.—3. h	0,1203 gr	10,10	0,06364	52,90 %	70,45 %
3.—5. h	0,0818 gr	7,82	0,04928	60,23 %	—
5.—7. h	0,1204 gr	12,47	0,07858	65,26 %	70,69 %

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass hier im ersten Moment die übergehende Säure nicht besonders hoch konzentriert ist, dass aber mit einem längeren Ueberleiten die Konzentration steigt bis 65,26 % Salpetersäure bei einer Schiffchenkonzentration von 70,69 %. Anders liegen die Verhältnisse beim kristallisierten Zinksulfat.

II. Zinksulfat:

Zeit des Auffangens	Gewicht des Kondens.-Produktes	ccm KOH i = 1,00	Salpeter-Säure in gr	% Säure	% Säure in den Schiffchen
0.—5. h	0,1562 gr	17,23	0,1086	69,51 %	43,21 %

Beim Zinksulfat berechnet sich also schon nach 5 stündigem Ueberleiten für die übergehende Säure ein Prozentgehalt von 69,51 %. Dabei beträgt in den Schiffchen die scheinbare Konzentration an Salpetersäure nur 43,21 %. Aehnliche Resultate wurden beim Magnesiumsulfat erhalten.

III. Magnesiumsulfat.

Zeit des Auffangens	Gewichtdes Kondens.-Produktes	ccm KOH i = 1,00	Salpeter-Säure in gr	% Säure	% Säure in den Schiffchen
0.—5. h	0,0309 gr	3,56	0,02243	72,60 %	35,18 %
6.—7. h	0,0435 gr	4,85	0,03056	70,20 %	—

Hier ist die übergehende Säure sehr viel konzentrierter, nämlich 72,60 %, während der Schiffcheninhalt nur eine scheinbare Salpetersäurekonzentration von 35,18 % aufwies.

Man sieht aus diesen Versuchen, dass der Prozentgehalt, der sich verflüchtigenden Salpetersäure immer höher wird, je geringer sich bei den verschiedenen Salzen die scheinbare Säurekonzentration berechnet. Wie sich bei den früheren Versuchen herausstellte, ist beim Kupfersulfat und Calciumsulfat die momentan in der Substanz sich bildende Säure wegen der zu geringen Mengen praktisch unbestimmbar, weshalb sich beim Ueberleiten über diese zwei Salze eine noch viel höher als 72,60 %ige Säure verflüchtigen muss. Ich führte deshalb auch noch mit ihnen entsprechende Versuche durch. Allein nach stundenlangem Ueberleiten erhielt ich mit der angegebenen Kondensationsvorrichtung nicht einen Tropfen Salpertersäure, was wohl seinen Grund in der hohen Konzentration der Salpetersäuredämpfe und deren grosser Verdünnung haben wird. Versuche mit einer verbesserten Verdichtungsanlage unterliess ich wegen der voraussichtlich grossen Schwierigkeit der Sache.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die angegebenen Zahlen für die Säurekonzentration des Kondensates infolge der geringen erhaltenen Mengen nicht vollständig genau sind, und dass die erhaltenen Werte durch die Verflüchtigung von Anteilen der Säure bei der Verdünnung mit Wasser in Wirklichkeit höher sein müssen.

Ergebnis.

Beim Ueberleiten von Stickstoffdioxyd und Luft über die verschiedenen Salzhydrate erreichte ich in den Schiffchen die hohen Salpetersäurekonzentrationen bis ca. 70 %, während bei Versuchen, die von Max Koch im Förster'schen Laboratorium zu Dresden ausgeführt wurden, beim Einleiten von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff in Wasser ein Höchstgehalt von etwa 68 % Salpetersäure erzielt wurde. Jedoch nicht bei allen Substanzen ergab sich in den Schiffchen eine gleich hohe Salpetersäurekonzentration, sondern dieselbe ist bei den einzelnen Salzen sehr verschieden. So beträgt sie beim Natriumphosphat ca. 70 %, Natriumsulfat ca. 60 %, Zinksulfat ca. 53 %, Kalialaun ca. 50 %, Magnesiumsulfat ca. 35 %, während beim Kupfersulfat und Calciumsulfat in den Schiffchen nur Spuren von freier Säure gefunden werden konnten. Da durch die Einwirkung von Stickstoffdioxyd und Luft die Salze chemisch nicht verändert werden, sondern sich mit dem Kristallwasser lediglich Salpetersäure bildet, so können die verschiedenen Säurekonzentrationen nur in der verschiedenen Festigkeit, mit welcher das Kristallwasser an das betreffende Salz gebunden ist, ihre Ursache haben. Bei Salzen, die das Kristallwasser von selbst abgeben, die also verwittern, bildet das Gasgemisch mit sämtlichem Wasser Salpetersäure und die Wirkung ist die gleiche, wie wenn Wasser verwendet worden wäre. Es kann höchstens die Bildung der Salpetersäure eine schnellere sein, weil die reagierende Oberfläche viel grösser ist. Ein solches Salz, das von selbst sein Kristallwasser abgibt, ist z. B. das Dinatriumphosphat und tatsächlich stellt sich in den Schiffchen die gleiche Säurekonzentration ein, wie bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd und Luft auf Wasser, nämlich ca. 70 %. Gibt nun weiter ein Salz sein Kristallwasser etwas schwerer ab, so steht nicht soviel Wasser für die Bildung von Salpetersäure zur Verfügung und es berechnet sich deshalb in den Schiffchen der Säuregehalt infolge des vom Salz festgehaltenen Wassers etwas geringer, wie z. B. beim Natriumsulfat auf ca. 60 %. Salzhydrate, die noch beständiger sind, bilden mit noch einem geringeren Teil ihres Kristallwassers Salpetersäure, sie gehen dabei entweder in wasserärmere be-

ständige Hydrate über oder es bleibt ein entsprechender Anteil des Hydrates vollständig unverändert, sodass sich eine geringe Konzentration der Salpetersäure berechnet. Diese Verhältnisse obwalten beim Zinksulfat, Alaun und Magnesiumsulfat, bei denen die Schiffchenkonzentration 53,50 und 35 % freie Säure betrug und bei welchen tatsächlich wasserärmere Hydrate, wie $Zn\,SO_4 \cdot + 1\,H_2O$ und $Mg\,SO_4 + 6$, 5, 4 und 1 H_2O bekannt sind. Kupfersulfat und Calciumsulfat endlich bleiben als Hydrate vollkommen luftbeständig und bilden nur mit einem minimalen Kristallwasseranteil Salpetersäure, weshalb auch in den Schiffchen nur geringe Mengen freie Säure gefunden wurden. Der Grad der hohen Säurekonzentration, die sich in den Schiffchen beim Ueberleiten berechnet, hängt also von der Bindungsfestigkeit des Kristallwassers im kristallisierten Salz ab. Es muss also eine gewisse Beziehung bestehen zwischen der Tension der betreffenden Salzhydrate und der erreichten Konzentration an Salpetersäure. Dies geht aus der folgenden Tabelle hervor, wenn auch eine vollkommene Uebereinstimmung nicht vorliegt.

Tension des Wassers = 17,40 mm b. 20°

Salzhydrat	Kristallwasser-Tension	Säure-Gehalt in Schiffchen
Dinatriumphosphat	13,09 mm bei 20,15°	72,03 %
Natriumsulfat	13,90 mm bei 20°	64,00 %
Zinksulfat	10,075 mm bei 20,45°	53,81 %
Kalialaun	?	50,47 %
Magnesiumsulfat	12,29 mm bei 25,75°	35,26 %
Calciumsulfat	6,42 mm bei 20°	unbestimmbar
Kupfersulfat	6,00 mm bei 20°	unbestimmbar

Mit diesen Verhältnissen stimmen auch die Säurekonzentrationen der sich verflüchtigenden Salpetersäure überein und zwar entspricht naturgemäss einer höheren Tension die geringere Salpetersäurekonzentration und umgekehrt einer niederen Tension eine höhere Säurekonzentration im übergehenden Destillat.

Dies zeigt sich in überzeugender Weise bei der nach dieser Richtung hin durchgeführten Zusammenstellung der Versuchsresultate.

Salzhydrat	Kristallwasser-Tension	Konzentration der übergehenden Salpetersäure
Dinatriumphosphat	13,09 mm bei 20,15°	65,26 %
Natriumsulfat	13,90 mm bei 20,00°	—
Zinksulfat	10,075 mm bei 20,45°	69,51 %
Kalialaun	?	—
Magnesiumsulfat	12,29 mm bei 25,75°	72,60 %
Calciumsulfat	6,42 mm bei 20°	nicht kondensierbar
Kupfersulfat	6,00 mm bei 20°	

Bei der Durchführung dieser Arbeit hat sich ergeben, dass kristallwasserhaltige Salze in der Tat sehr wohl geeignet sind, die Reaktionsprodukte der in der Luft brennenden Hochspannungsflamme unter Salpetersäurebildung aufzunehmen und dass unter Umständen damit in einfacher Weise verhältnismässig hoch konzentrierte Salpetersäure gewonnen werden kann. Man könnte daran denken, solche Salze als Absorptionsmittel bei der künstlichen Salpetersäurefabrikation an Stelle von Wasser zu benützen. Es hat auch, wie ich erst nach Beendigung meiner Arbeit erfuhr, W. Ramsay[1]) ein dahingehendes Verfahren sich patentieren lassen und auch die Technik scheint nach brieflichen Mitteilungen derartige Versuche in Angriff genommen zu haben. Die Ergebnisse meiner Untersuchungen veranlassten mich ebenfalls, einen grösseren Versuch auszuführen, durch den eine Annäherung an eine technische Methode beabsichtigt war, bei welchem es sich vor allem darum handelte, die im Absorptionsgefäss entstehende Salpetersäure von dem beigemischten Salz zu trennen und in reiner Form zu gewinnen. Zur Durchführung dieses technischen Versuches erschien mir

[1]) Englisches Patent No. 16077; 1907.

gerade das Natriumsulfat am geeignetsten, da es ausserordentlich billig ist und die dadurch erhaltene Salpetersäure eine so hohe Konzentration aufweist, dass man sie als Handelsprodukt direkt verwenden kann.

IV. TEIL.

Technischer Versuch.

In einer Glasglocke wurden drei flache Glasschalen auf aus Glas hergestellten Dreifüssen übereinandergestellt. Die Schalen hatten einen Durchmesser von 20 cm und enthielten in dünner Schicht ausgebreitet, je ca. 50 gr kristallisiertes Natriumsulfat. Das Gas leitete ich unten ein und liess es durch einen oben befindlichen Tubus entweichen. Beim Einleiten des Gases war zu beobachten, dass die braunen Dämpfe von der untersten Schale sofort energisch absorbiert wurden, sodass der übrige Inhalt der Glocke vollkommen farblos blieb. Bei längerem Einleiten, wobei sich vorläufig das Salz in der Glasschale nicht verändert hatte, beschlug sich die innere Glockenwand mit feinen Flüssigkeitströpfchen. Allmählich trat in der untersten Schale Verflüssigung ein und es entstand bei fortgesetztem Einleiten eine ölige Flüssigkeit, in der schön ausgebildete Kristalle ausgeschieden waren. Die gleichen Erscheinungen traten der Reihe nach in den beiden anderen Schalen auf, wobei der unter der betreffenden Schale befindliche Anteil des Glockeninhaltes braun gefärbt war, während über der Schale keine Färbung auftrat. Schliesslich aber war die ganze Glocke mit braunen Dämpfen erfüllt. Es wurde dann das Gasgemisch noch so lange in der geschlossenen Glocke einwirken lassen, bis eine Abnahme der Färbung nicht mehr eintrat und hierauf der Versuch unterbrochen. Im Ganzen nahm derselbe 4 Tage in Anspruch. Ich vereinigte den öligen Inhalt sämtlicher Schalen in einer Retorte, um die Salpetersäure in eine Vorlage überzudestillieren. Dabei stieg das Thermometer sehr schnell auf 120° und bei dieser Temperatur ging die meiste Salpetersäure über. Es entwickelten sich auch braune Dämpfe, die gegen Ende der Destillation immer stärker

wurden. Im technischen Betrieb würde man durch Anwendung des Vacuums diese Salpetersäurezersetzung möglichst gering halten können. Der Retortenrückstand war eine zusammengesinterte weisse Masse. Im Destillat, dessen Gewicht 143 gr betrug, bestimmte ich die Säurekonzentration zuerst durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes und hierauf durch Titration mit $^1/_{10}$ n Kalilauge. Beim Spindeln zeigte das Aräometer s = 1,3600 bei t = 18°, was ca. 56% Salpetersäure entspricht. Titrimetrisch erwies sich dieselbe als 57,29%ig; es brauchten 0,3800 gr Säure 34,55 $^1/_{10}$ n KOH (34,9 · i) = 0,2177 gr Salpetersäure.

Dieser technische Versuch hat also ergeben, dass auch bei Verwendung grösserer Mengen kristallisierten Natriumsulfats durch die Einwirkung von Stickstoffdioxyd und Luft ca. 60 %ige Säure entsteht, die durch einfaches Abdestillieren vom Natriumsulfat als solche sehr leicht getrennt werden kann. Dieses Absorptionsverfahren scheint daher sehr viel einfacher zu sein, als die in der Technik angewendeten bezw. patentierten Methoden zur Herstellung hochprozentiger Salpetersäure aus Stickoxydgasen. Ausserdem ist es eine sehr einfache Operation, das bei der Destillation zurückgebliebene Natriumsulfat wieder in kristallisiertes Salz überzuführen, das dann von neuem zur Absorption verwendet werden kann.

Diesen Vorteilen steht aber der Umstand gegenüber, dass von den Gasen eine Salpetersäure von verhältnismässig geringer Konzentration fortgeführt wird, deren Kondensation grosse Schwierigkeiten bereitet.

Zusammenfassung.

Zum Schlusse seien noch die bei der Arbeit erhaltenen Resultate kurz zusammengefasst:

1. Es gelingt nicht absolut trockene Chloride oder Karbonate durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff in Nitrate überzuführen.
2. Die Bildung von Nitraten ist an die Anwesenheit von Wasser gebunden und nimmt mit der Wassermenge im festen Salz zu, sodass kristallisiertes Chlorcalcium vollständig in Nitrat verwandelt werden kann.

3. Kristallwasserhaltige feste Salze, wie Sulfate und Phosphate reagieren mit Stickstoffdioxyd und Sauerstoff unter Bildung verhältnismässig hochkonzentrierter Salpetersäure. Dabei variiert die Konzentration der Säure mit der Kristallwassertension des betreffenden festen Salzes.
4. Durch den Gasstrom werden entsprechend der Kristallwassertension Anteile des Kristallwassers verflüchtigt und in Salpetersäure übergeführt, deren Konzentration um so grösser, je geringer die Tension ist.